

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes
Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité:

Physique des Matériaux

Thème

Etude ab initio par voie de la DFT des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nano clusters d'arsenic purs As_{n+1} et dopé $FeAs_n$ ($n = 1$ à 19)

Présentée par

M^{elle} MAZA Kahina

Soutenu le: 08/10/2020

Devant le Jury composé de:

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
MAHTOUT	Sofiane	Physique	Président
BEDJAOUI	Abdelhak	Technologie	Examineur
SAFER	Sofiane	Technologie	Rapporteur

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Je remercie tout au début mon dieu Allah le tout puissant de me donner le courage, la santé, la volonté et la patience, et m'éclaire le bon chemin pour arriver à terminer ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr S.Safer mon directeur de thèse d'avoir accepté d'encadrer le travail de mémoire, qu'il trouve ma profond gratitude pour m'aider, me guider et pour sa disponibilité pour suivre ce travail.

Je tiens à remercier aussi tous les membres du jury pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à toutes les personnes qui me soutiennent dans le cadre de mon parcours dans ce modeste travail, je profite de la chance à remercier chaleureusement mes chers parents pour tous leurs encouragements tous le long de mon cursus, un grand merci pour toutes les membres de la famille, mes frères et sœurs et pour tous ceux qui m'encouragé pour leur soutien moral qu'ils m'ont offert.

Enfin, j'exprime tous mon profond remerciement tous mes amies et le groupe physique des matériaux et toute personne qui m'ont aidé de près ou loin à la réalisation de ce travail.

Table des Matières

Table des matières

Introduction Générale	1
Etat de l'art: Propriétés des clusters d'arsenic purs et dopés.	2
Chapitre 01 : La théorie de la fonctionnelle de la densité et les pseudo-potentiels	
Introduction	4
1.1 Equation de Schrödinger	4
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer (BOA)	5
1.3 Approximation de Hartree	6
1.4 Approximation de Hartree-Fock.....	7
1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	8
1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
1.5.2 Equation de Kohn Sham.....	9
1.6 La fonctionnelle d'échange –corrélation.....	10
1.6.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	11
1.6.2 L'approximation de gradient généralisé (GGA)	12
1.7 La méthode du pseudo-potentiel.....	12
1.7.1 Le pseudo-potentiel ab initio (à norme conservée).....	13
1.8 Méthode de calcul	14
1.8.1 Détermination des structures à l'équilibre.....	14
1.8.2 Détermination de l'état fondamentale électronique.....	15
1.8.3 Méthode des gradients conjugués.....	15
Chapitre 02 : Description du code de calcul SIESTA.	
Introduction	17
2.1 Le code SIESTA.....	17
2.1.1 Exécution du code SIESTA.....	18

2.2 Pseudo-potentiel.....	19
2.3 Fichier des données d'entrée.....	19
2.4 Descripteurs généraux du système.....	20
2.5 Définition de base.....	21
Chapitre 03 : Description des propriétés physico-chimiques des clusters de l'Arsenic et le Fer	
3.1 Définitions.....	22
Cluster.....	22
Semiconducteur	22
Métaux de transition	22
3.2 L'Arsenic(As).....	23
3.2.1 Description de l'Arsenic	23
3.2.2 Propriétés physique et chimique de l'Arsenic.....	24
3.3 Le Fer (Fe)	25
3.3.1 Description de Fer.....	26
3.3.2 Propriétés physiques et chimiques du Fer.....	26
Chapitre 04 : Propriétés physiques de clusters de As purs et dopés de taille allant de 1 à 19 atomes	
4.1 Introduction	28
4.2 Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters d'arsenic purs et d'arsenic dopés au fer.....	28
4.2.1 Propriétés structurales des clusters de As_{n+1} purs de taille allant de 1 à 19	28
4.2.2 Propriétés structurales des clusters d'arsenic dopés $FeAs_n$ (n=1-19).....	33
Description des structures $FeAs_n$	38
Energie de cohésion par atome.....	40
La deuxième différence d'énergie $\Delta_2 E(n)$	42
Energie de fragmentation.....	42

4.2.3 Les propriétés électroniques des clusters d'arsenic purs As_{n+1} et dopés $FeAs_n$ ($n= 1-19$).....	43
Energie du gap HOMO-LUMO.....	43
4.2.4 Les propriétés magnétiques des clusters d'arsenic dopés $FeAs_n$ ($n= 1-19$).....	44
Conclusion général	46
Bibliographie	48

Table des figures

1.1 : Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrique d'un système d'atome	14
1.2 : Procédure auto-cohérente de la résolution des équations de Kohn-Sham	15
3.1 : Certains des différentes formes de l'arsenic	24
3.2 : Le fer à l'état naturel	26
4.1 : Les structures des clusters FeAs_n et leurs isomères de taille allant de 1 à 19	34
4.2 : Energie de liaison des structures les plus stables d' As_n pures et dopés par un atome de Fe de taille 1 à 19	41
4.3 : Différence d'énergie d'ordre 2 des clusters FeAs_{n+1} en fonction de taille $n = (1-19)$	42
4.4 : Variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille du cluster	43
4.5 : Gap total des structures As_{n+1} et FeAs_n les plus stables	44
4.6 : Moment magnétique des clusters en fonction FeAs_n de taille n ($n=1-19$)	45

Liste des tableaux

3.1 : Propriétés physico-chimiques de l'élément arsenic	25
3.2 : Les propriétés physiques et chimiques du fer.	27
4.1 : Energie de liaison par atome (E_b), moment magnétique μ , HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de As_n dopé avec Fe de tailles allant de 2 à 19 atomes. Et leurs isomères	35 36
4.2 : groupe d'espace, Energie de cohésion (E_b), Moment magnétique total μ , HOMO-LUMO gap des clusters de $FeAs_n$ ($n=1-19$), les plus stables.	37

Introduction Générale

Introduction générale

De nombreuses méthodes sont développées pour prédire les propriétés physiques et / ou chimiques des nanomatériaux qui varient notamment selon leur composition chimique, leur taille et l'état de surface, qui sont complètement différentes des mêmes matériaux dans l'état massif. Les nanomatériaux représentent un domaine de la recherche scientifique et technique en pleine expansion pour la découverte des propriétés ou des comportements physico-chimique particuliers intéressants à l'échelle atomique, ceci aplanir la création des nouveaux matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et les nouvelles technologies dans différents domaines (automobile, santé, chimie, emballage, cosmétologie, l'énergie). Beaucoup d'études des propriétés physiques et chimiques des nano-clusters basé sur des approximations de la mécanique quantique par la résolution de l'équation de Schrödinger en physique du solide, ont été réalisées à nos jours.

Les nanotechnologies et nanosciences ont connu un essor impressionnant à partir des particules nanométriques qui ont des caractéristiques totalement différentes de celles de la matière à l'échelle massif a fin d'atteindre des objectifs bien définis, cette innovation a ouvert la voie à une révolution dans le champ d'application de plusieurs domaines industriels .

Les nanoparticules ont une longue histoire puisque la première publication scientifique sur ce sujet parât en 1857 ; les travaux de recherche qu'elles ont suscités sont assez récents, et ce n'est qu'au cours de ces trente dernières années environ qu'est apparu un véritable engouement pour ces nano-systèmes, en faisant ainsi un vaste domaine de recherche à part entière. Du point de vue fondamental, les études menées sur de tels systèmes, constitués de deux à quelques milliers d'atomes, apportent des informations d'une importance capitale pour la compréhension de l'évolution des propriétés d'un matériau de la molécule au solide. Les lois décrivant les propriétés originales des agrégats sont en effet à l'interface entre la physique du solide et la chimie quantique.

Synchroniquement à la révolution technologique, un développement remarquable des méthodes de calcul l'accompagne, appelée ab initio qui utilisent l'outil informatique par des méthodes de simulation qui joue un rôle important et réussi dans le domaine de prédiction des propriétés structurales, magnétiques, électroniques, optique et élastiques des matériaux et des systèmes plus complexes et difficiles à réaliser expérimentalement. Ce progrès récent du à la validité de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) dans l'étude théorique d'un système multiélectronique, cette modélisation a base DFT est capable d'explorer les propriétés microscopiques des nanomatériaux de manière assez précise, la théorie basé sur le concept de la densité électronique de l'état fondamental qui est le passage de calcul de la fonction d'onde.

Dans ce modeste travail de recherche que nous avons réalisé, qui a comme objectif d'étudier l'évolution des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des nanoclusters d'un semi-conducteur d'Arsenic (As) purs et dopés par un métal de transition le Fer (Fe) de taille allant de 1 à 19 atomes afin d'obtenir les structures les plus stables dans un système à faible taille (à l'échelle nanométrique) , ceci se réalise a l'aide du code SIESTA qui est un programme ab initio basé sur la méthode de simulation utilise la théorie fonctionnelle de la densité et la méthode des pseudo-potentiels .

Le mémoire est articulé autour de quatre chapitres en plus une introduction générale et d'une conclusion.

Le premier chapitre sera consacré au cadre théorique dans le traitement quantique des différentes approximations menant à la résolution de l'équation de Schrödinger où nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT) et les principes des méthodes *ab initio*.

Dans le chapitre qui se suit nous allons donner un aperçu sur le code de calcul SIESTA utilisé dans le travail pour calculer les propriétés physico-chimiques des différents clusters.

Nous avons consacré le troisième chapitre pour la description des propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés.

Dans le quatrième chapitre et le dernier, nous avons exposé les résultats des calculs obtenus, en les interprétant pour définir les différentes propriétés géométriques, électroniques et magnétiques des clusters de FeAs_n dont la taille varie de 1 à 19, ceci dans le but de déterminer leurs structures géométriques d'équilibres par calculer leurs énergies de cohésion, le gap HOMO-LUMO et d'autres paramètres que nous avons analysé dans ce chapitre.

Etat de l'art : Propriétés des clusters d'arsenic purs et dopés.

D'un point de vue scientifique en science de la matière, les clusters sont très intéressants pour deux raisons essentielles, d'une part, ils présentent en général des propriétés physiques et chimiques différentes de celles de l'atome libre et du solide (structures géométriques, magnétisme, propriétés optiques,...). D'autre part, ces systèmes intermédiaires entre l'atome et le solide permettent d'étudier et de comprendre l'évolution de ces propriétés en fonction de leur taille, le cluster d'arsenic possède des propriétés géométriques, structurales, varie en fonction de leur taille différentes de celle du solide massif.

Divers études théoriques et expérimentales ont été appliquées sur le cluster d'arsenic, sur le plan expérimental Fan et al. [1] ont préparé un monocristal du composé FeAs_2 par la technique de transport chimique en phase vapeur en utilisant du chlore comme agent de transport. Ils ont découvert que ce composé était un semi-conducteur diamagnétique avec un gap de 0.22 eV en utilisant des calculs des propriétés électroniques et magnétiques. Drapela et Beran [2] ont montré que le composé FeAs_2 dans la phase marcasite est de minéraux isotypiques avec une phase orthorhombique. Récemment, les propriétés électroniques du composé FeAs_2 ont été calculé par Brahmia et al. [3] en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation de la densité locale (LDA). En outre, en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), d'autres études théoriques ont été réalisées sur le cluster d'arsenic pour la prédiction de la structure confirmé par l'étude expérimental dans l'intervalle de taille allant de 2 à 5 atomes [4, 5 – 6], Bai et al [13,7] ont montré à travers des calculs basés sur la théorie la densité fonctionnel (DFT) et les fonctionnelles hybrides B3LYP que les structures de l'état fondamental des clusters As_n ($n = 9 - 16$) et leurs anions (chargé négativement) sont dérivées des structures les plus stables des clusters As_7 ou As_8 en leur attachant des structures des espèces As_{n-7} ou As_{8-n} . Yang et al [8] ont également étudié les structures et les propriétés électroniques des clusters d'arsenic dopés au soufre, neutres et chargés, de taille allant de 1 à 7 atomes. Ils ont indiqué que les structures de l'état fondamental des clusters As_nS sont obtenues par substitution de l'atome As par l'atome S dans les structures As_{n+1}

correspondantes. Ils ont constaté aussi que les structures de plus basses énergies des clusters As_nS^+ sont dérivées des structures de plus basses énergies des cations purs As_n^+ . Des études théoriques ont montré qu'en forte concentration la formation des agglomérats As_3V [9,10], et en particulier As_4V [11] énergétiquement plus favorable que celle de l'arsenic isolé en forte concentration As ou de l'amas $As_2 V$. autre étude d'arsenic d'une forte dose ($\sim 10^{14} \text{at.cm}^{-2}$) implanté dans le silicium sans toutefois amorphyser le substrat, la majeure partie des atomes d'arsenic est contenue dans une zone riche en lacunes. Dès les premiers instants de la montée en température, les atomes d'arsenic vont donc préférentiellement réagir avec les lacunes les plus proches pour former des précipités $As_n V_m$ inactifs (avec $n > 2m$) : As_3V , As_4V , As_6V_2 ... De nombreux calculs théoriques ont permis de montrer que l'énergie de formation de tels précipités est négative, leur formation est donc favorisée quel que soit le niveau de dopage et la température considérés [12,13]. Néanmoins la structure exacte de ces précipités et leur mode de formation ne sont pas encore connus ; En utilisant les fonctions hybrides B3LYP Guo [14] a rapporté que les clusters neutres As_2 , As_4 et As_{14} et les clusters chargés As_3^+ , As_5^+ , As_7^+ , As_2^- , As_5^- et As_{15}^- étaient les plus stables, comparés aux autres clusters de tailles différentes par leur étude les structures et les énergies des clusters d'arsenic purs As_n ($n = 2 - 1$). Dans un autre travail, Guo [15] a mené une étude sur les géométries et les propriétés électroniques des clusters d'arsenic dopés à l'aluminium $AlAs_n$ ($n = 1 - 15$) en utilisant les fonctionnelles hybrides B3LYP. Il a trouvé que l'atome d'aluminium occupe une position périphérique dans la structure du cluster $AlAs_n$ ($n < 12$), mais à partir de $n = 12$, l'atome de Al préfère se situer dans le centre de la structure As_n . Il a aussi démontré que les clusters $AlAs_n$ qui ont un nombre pair d'électrons de valence sont plus stables que ceux qui ont un nombre impair. Des considérations théoriques, jointes aux observations faites par d'autres auteurs sur la stabilité structurale des composés arséniés de nickel et de cobalt, conduisent à penser qu'une substitution notable du cobalt par le nickel doit stabiliser la structure de la cobaltite pour des teneurs en arsenic plus élevées que dans $CoAsS$. Corrélativement, la phase orthorhombique serait limitée à des teneurs en soufre plus faibles. Safer et al [16] dans l'étude de cluster d'arsenic dopé au cobalt Co pour prédire les propriétés physiques de ces clusters de taille allant (1-15) et la stabilité de leurs structures, ils ont constaté que la stabilité de ces structures augmente après l'introduction de l'atome de cobalt. Cette stabilisation est due au transfert de charge entre les atomes de l'arsenic et l'atome de cobalt. Ce transfert de charge est aussi l'origine des moments magnétiques des clusters de As_nCo . Cependant (As) pur ne possède pas de moment magnétique. L'énergie de cohésion par atome des clusters d'arsenic purs et dopés augmente avec l'augmentation de la taille de ces derniers et l'atome du dopage Co améliore nettement la stabilité à partir de la taille ($n > 6$).

CHAPITRE 01

**La théorie de la fonctionnelle de la densité
et les pseudo-potentiels**

Introduction

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation fondamentale de la mécanique quantique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde, qui a l'objectif d'avoir une résolution la plus proche possible à celle du système physique réel utilisant certaines méthodes de calcul numérique (approximations), permettant de simplifier la résolution d'un système à N-corps en interaction tel qu'il apparaît en physique du solide qui sont les fondements théoriques de la méthode ab-initio, ce dernier décrit toutes les forces agissantes dans un système comme résultantes des interactions coulombiennes entre les charges ponctuelles, noyaux et électrons, d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est plus utilisées par les physiciens constituent un outil puissant pour prédire les propriétés électronique, structurales, magnétiques et optiques basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965), sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde, permettent d'accéder de manière rigoureuse à la structure électronique qui régit une grande partie des interactions entre atomes.

Les progrès considérables des dix dernières années font dans le domaine de la théorie des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable.

1.1 Equation de Schrödinger

Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régit par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière dite l'équation de Schrödinger[1], toutes les propriétés observables d'un tel système peuvent être déterminées en principe par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant cette équation et pour une modélisation d'un système de N corps cela est la base elle s'écrit sous la forme :

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

Où E est l'énergie totale du système, et H est l'opérateur Hamiltonien.

Ψ est la fonction d'onde du système.

L'hamiltonien exact du système résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.)[1] :

$$H = T_e + U_{ee} + U_{eN} + T_N + U_{NN} . \quad (1.2)$$

Avec :

T_N : Terme d'énergie cinétique des noyaux.

U_{eN} : Terme d'interaction électrons-noyaux.

U_{ee} : Terme d'interaction répulsive de nature électrostatique (électrons- électrons).

T_e : Terme d'énergie cinétique des électrons.

U_{NN} : Terme d'interaction répulsive (noyaux-noyaux) de nature électrostatique entre les deux noyaux.

H est un opérateur différentiel non relativiste comprend tous les formes d'énergie [2] on développe les termes précédents :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_i \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (1.3)$$

m_i : La masse de l'électron i.

M_α : La masse du noyau α . Z_α : numero atomique du noyau.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous forme suivant :

$$H\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_i \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \right] \Psi = E\Psi \quad (1.4)$$

Lorsque l'on veut étudier un problème à N corps, l'Hamiltonien se complexifie et la résolution de l'équation (1.2) devient impossible. Pour le simplifier, des nombreuses approches ont été développé pour affranchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer suivi par approximation de Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock. Ensuite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer (BOA)

Cette approximation est basé sur approximation adiabatique (vibrations du réseau sont négligeables) connu sous le nom « approximation adiabatique de BO» [3] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [4], elle consiste à négliger le déplacement des ions (masse importante et déplacement lent par rapport à l'électron) devant celui des électrons (masse négligeable devant celle de l'ion), m (nucléon) $\approx 1836 m$ (élec) , En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques, par conséquent on néglige le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [5]. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème, donc on peut simplifier l'équation de Schrödinger (1.3) que l'Hamiltonien devient purement électronique sous la forme suivante :

$$H = T_e + U_{ee} + U_{eN} \quad (1.5)$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.6)$$

$$H_e = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.7)$$

Avec Ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . Cependant cette approximation seule est insuffisante pour la résolution de l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électron-électron et elle reste encore très complexe en particulier dans le cas des systèmes ayant un grand nombre d'électrons. Autrement dire que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

1.3 Approximation de Hartree

Partant du constat –presque trivial qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique ; Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Cette approximation consiste à considérer que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [6]. Cela permet de remplacer le potentiel qui dépend des coordonnées des électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé, donc on peut l'écrire :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} h_i \quad (1.8)$$

Avec : $h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r_i)$

$V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif donné par la somme de l'interaction électron-noyaux V_{e-n} et d'un potentiel V_{e-e} dit de Hartree qui doit tenir compte les interactions électron-électron.

Où :

- $V_{e-n} = -\sum_k \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}$.
- $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|r_i - r_j|}$.

Si nous décrivons les électrons restants par une distribution continue de charges négatives de densité de charge ρ l'énergie potentielle de l'électron qui nous intéresse dans leur champ serait : $V_{e-e} = \int dr' \rho(r') \frac{1}{|r - r'|}$

Les électrons sont considérés indépendants (libres) ; la fonction d'ondes s'écrit comme suit :

$$\Psi(r_n, R_N) = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots \Psi(r_n) \quad (1.9)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

La fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [7].

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [8] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli.

1.4 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree reste encore une solution insuffisante à l'équation de Schrödinger car le système électronique est incomplètement décrite, Une des interactions manquantes est l'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* [9] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'échange est d'origine purement quantique, c'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport aux changements des coordonnées spatiales et de spin de n'importe quelle paires d'électron du système [10] obéissant au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique), entrainer l'apparition de signe négative dans la fonction d'onde de système N corps d'électrons (fermions) :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = -\Psi(r_2, r_1, \dots, r_n) \quad (1.11)$$

Nous tenons compte de la nature fermionique (spin $\frac{1}{2}$) en respectant le principe de Pauli dans l'approche de l'équation de Schrödinger électronique, cette méthode est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater.

Ψ antisymétrique, Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater de Fonctions d'ondes à un électron [11] :

$$\Psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1 s_1) & \dots & \Psi_1(r_2 s_2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1 s_1) & \dots & \Psi_N(r_N s_N) \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

r_N : Variable d'espace.

s_N : Variable de spin.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Est le facteur de normalisation.

1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

L'idée originale de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) a vu le jour dans les travaux de Thomas [12] et Fermi [13] en 1927 améliorée par Dirac [9] en 1930 qui a introduit l'approximation d'échange locale, C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger, il fut de l'approcher en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par le terme de la densité électronique exacte du système (fonction à une seule variable), en ne faisant intervenir que l'observable définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock), Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche. Cependant le formalisme théorique dans la méthode actuelle établi dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [14] qui ont montré que toutes les propriétés d'un système à N variables peuvent être exprimées comme des fonctionnelles uniques de la densité de l'état fondamental du système. Ensuite, Kohn et Sham [15] ont formulé une méthode qui est devenue la base de plusieurs des méthodes de structure électronique des atomes, des molécules, et de la matière condensée, fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bandes d'énergie.

La DFT est une méthode d'approche de calcul quantique, cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux, peut être appliqué sur des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines et elle est moins coûteux qu'avec d'autres méthodes, ce qui a permis son application à la physique de la matière condensée qu'en chimie quantique, ainsi que, la DFT est devenue une excellente option pour des calculs de structure multiélectronique par la densité électronique.

1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [2] développèrent la théorie de la fonctionnelle de la densité ou « DFT » et démontrèrent que l'on peut déterminer les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction, évoluant dans un potentiel externe à partir de sa densité électronique. Elle est reposée sur deux théorèmes essentiels :

Théorème 1 :

Une fois la densité électronique fondamentale ρ^{fond} est connu toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées, En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et comme l'hamiltonien est complètement connu à partir du potentiel externe, ceci implique naturellement que la fonction d'onde à plusieurs corps est aussi déterminée uniquement à partir de la densité électronique.

Dans un système électronique, la densité électronique désignée par $\rho(r)$ possède la propriété suivante :

$$\int \rho(r) dr = n \quad (1.13)$$

Où n est le nombre total d'électrons.

L'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho]. \quad (1.14)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

$$= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.15)$$

Avec : $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$

$\rho(r)$ est la densité électronique et $F[\rho]$ est une fonctionnelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. La fonctionnelle, $F[\rho]$ ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système. Le terme $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux - électrons.

Théorème 2 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (1.16)$$

Puisque l'énergie fondamentale du système est déterminée de façon unique par sa densité associée à un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$:

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E[\rho_0] = E_0 = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = E[\rho'] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (1.17)$$

Avec : $V_{ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$.

$T[\rho]$ est l'énergie cinétique du système électronique, $V_{ee}[\rho]$ est le terme d'interaction électrons-électrons. Le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$ et comme on ne connaît pas les expressions de T et V_{ee} . L'approche Kohn et Sham va répondre ces idées et reformuler la théorie sous une forme permettant d'envisager certaines approximations.

Malgré tout les efforts effectués pour évaluer cette fonctionnelle $E[\rho]$, il est important de noter qu'aucune fonctionnelle exacte n'est encore connue à ce jour. [16]

1.5.2 Equation de Kohn Sham

En 1965 Kohn et Sham [2] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes qui ont l'idée de remplacer le système de particules réelles en interaction par un système équivalent à particules indépendantes où les particules sont sans interaction, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le

système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée ; L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham qui est en fait une de Schrödinger avec un potentiel effectif. Le formalisme qu'ils développent dès 1965 est aujourd'hui à la base de la plupart des codes modernes de DFT.

Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelée équations de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ks}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.18)$$

La densité qui est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\Psi_i(r)|^2$$

Potentiel effectif : $V_{ks}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)$

Avec $V_{XC}(r)$: le potentiel d'échange et de corrélation qui est donnée par:

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$$

Et $V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr'$ le potentiel de Hartree des électrons et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres.

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn-Sham à l'aide de l'équation suivant

$$E(\rho) = \sum_{occup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r) \rho(r) dr \quad (1.19)$$

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus Ψ sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations.

1.6 La fonctionnelle d'échange –corrélation

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Le principe d'exclusion de Pauli et la corrélation inter-électronique jouent le rôle d'interdire la présence d'électrons de spin σ ($\sigma = \mp \frac{1}{2}$) dans une même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC).

La probabilité d'occupation spatiale : $\rho(r_2^{\sigma'}, r_1^{\sigma}) = \rho(r_2/1)$ signifiant que la probabilité de trouver l'électron désigné par l'indice 2 de spin σ' en r_2 est affectée en fait diminuée de celle de trouver l'électron d'indice 1 de spin σ en r_1 par rapport à un gaz d'électrons indépendants

Si l'on développe $\rho(r_2/1)$, on obtient la matrice densité a deux corps, impliquant deux centres d'intégration.

$$\rho(r_2/1) = \rho(r_1) \cdot [\rho(r_2) + \rho_{xc}^{trou}] = \rho(r_1)\rho(r_2) + \rho(r_1) \cdot \rho_{xc}^{trou} \quad (1.20)$$

Cet effet est indépendant de la charge de l'électron, il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$, il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock, la fonctionnelle d'échange de corrélation peut être soumise à des approximations de l'ordre locale ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

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

1.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham dès 1965[15], (LDA pour Local Density Approximation) où on considère seulement la densité locale qui varie suffisamment lentement à l'intérieur du système. L'énergie d'échange-corrélation pour un électron en r_0 dans le système de densité locale $\rho(r_0) = \rho_0$ est considérée identique à l'énergie d'échange corrélation par électron d'un gaz homogène à N corps de densité ρ_0 . L'énergie de ce système homogène à N corps est calculée numériquement de manière perturbative afin de paramétrer sa décomposition en fonction de sa densité. Dans cette approximation, le terme d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1.22)$$

Ou $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique, elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (1.23)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation est purement locale. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons homogène est connue de manière exacte et l'énergie de corrélation est déterminée très précisément par des calculs Monte Carlo.

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [9] comme approximation de :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.24)$$

Ceperley et Alder [17] dans les années 80 ont apporté une grande contribution à cette approche, ces travaux ont ensuite été complétés par Perdew et al. [18, 19]. La simplicité de cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes de la

densité électronique. Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

La LDA représente à l'évidence une approximation *grosso modo* de la DFT. Elle conduit parfois à une description médiocre des propriétés de certains systèmes [8].

1.6.2 L'approximation de gradient généralisé (GGA)

La GGA (*Generalized Gradient Approximation*) permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Pour pallier les défauts des méthodes LDA cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale afin de tenir compte de la non-homogénéité du gaz d'électrons réels, elle a une fonction d'améliorer les énergies de liaisons, les paramètres de maille et elle donne de meilleurs résultats pour les énergies d'activations des réactions chimiques [20, 21]. Cette amélioration n'est pas systématique et il n'y a pas d'amélioration concernant les niveaux d'énergies des électrons (bandes d'énergie).

1.7 La méthode du pseudo-potentiel

L'approximation pseudo-potentielle consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur qui sont liés fortement au noyau (plus interne). La région de cœur qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo-potentiel par un rayon de coupure r_c plus il est petit plus l'intervalle de concordance entre le pseudo-potentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'onde plan nécessaire est important. Les propriétés chimiques physiques d'un solide intéressantes d'un matériau sont principalement dépend au comportement de ses électrons de valence, les électrons de cœur ne participent généralement pas à la cohésion globale du matériaux (figés) leurs description est inutile car ils restent dans l'états fondamentale en première approximation comme atome isolé, de plus il nécessite un grand nombre d'onde plan ayant de grand variation d'amplitude pour être décrit car elles présentent généralement de forte oscillations autour des noyaux ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul, L'approximation des pseudo-potentiels exploite cette remarque en offrant la possibilité de ne traiter que les électrons intéressants, les électrons de valence et geler la densité de cœur afin de réduire le temps de simulation. On introduit alors la notion de pseudo-potentiel : les électrons de cœur et le potentiel coulombien du noyau (très dur) sont remplacés par un pseudo-potentiel plus doux qui n'agit plus dans la région de cœur sur les fonctions d'ondes de valence oscillantes mais sur des pseudo-fonctions d'onde plus douces mais de telle manière que les pseudo-fonctions d'ondes n'aient pas de nœuds dans la région de cœur. Le terme doux signifie que le développement des pseudo-fonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la transférabilité est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propres atomiques d'autres configurations de manière précise par un pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique donnée.

La transférabilité du pseudo-potential doit être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudo-potential est de déduire le rayon de coupure des fonctions d'onde.

Il existe plusieurs formalismes de pseudo-potential défèrent de propriétés supplémentaires :

- les pseudo-potentiels HGH pour Hartwigsen-Godecker-Hutter [22] qui permet en particulier d'inclure des électrons de semi-cœur dans le calcul.
- les pseudo-potentiels dits « ultra-doux » introduit par Vanderbilt [23] qui permettent d'accélérer les calculs en lissant les fonctions d'ondes dans la région du cœur de l'atome.
- les pseudo-potentiels dît « PAW » (pour Projector Augmented Waves) [24] Ce type de pseudo-potential permet de calculer un système tout électron à moindre coût.
- Les pseudo-potentiels à norme conservé par Hamman et al [25]
- Les pseudo-potentiels de Troullier-Martins [26]

1.7.1 Le pseudo-potential ab initio (à norme conservée)

Les pseudo-potentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudo-potentiels ab initio, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable.

- Condition de la « norme conservée » :

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un bon pseudo-potential "ab initio" telles qu'elles ont été proposées par Hamann et d'autres (1979) sont :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon R_c (à l'extérieur de la région du cœur).
- La dérivée logarithmique au rayon R_c est la même pour les deux types de fonctions d'onde.
- L'intégrale de la charge aux limites de R_c est la même pour chacune des fonctions.
- La fonction d'onde réelle et la pseudo-fonction d'onde ont la même première dérivée par rapport à l'énergie de la dérivée logarithmique.

La famille des pseudo-potentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes:

1. Égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée:

$$\epsilon_{n,l}^{A,E} = \epsilon_{n,l}^{P,S} \quad (1.25)$$

2. Les fonctions d'onde réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisir c :

$$R_{n,l}^{A,E}(r) = R_{n,l}^{P,S}(r). \quad \text{Pour } r < r_c \quad (1.26)$$

3. la pseudo-fonction d'onde ne possède pas de nœuds
4. les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{A,E}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{P,S}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.27)$$

$R_{n,l}$: La partie radiale de la fonction d'onde.

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$.

1.8 Méthode de calcul :

1.8.1 Détermination des structures à l'équilibre

Les calculs effectués dans ce travail se portent sur la structure cristalline à l'équilibre. Pratiquement, ceci est réalisé en une série de calculs dans lesquels en plus d'énergies de Kohn-Sham résolus à partir de cette équation qui détermine l'état fondamental électronique pour un ensemble de positions atomiques données, et de l'énergie totale, les forces induites sur chaque atome sont disponibles.

Deux options sont prévues qui permettent d'organiser des calculs autant de recalculer l'état fondamental électronique :

1. La minimisation de l'énergie totale en fonction des positions atomiques.
2. L'annulation de force avec les recalculations, en déterminant le minimum absolu de l'énergie du système.

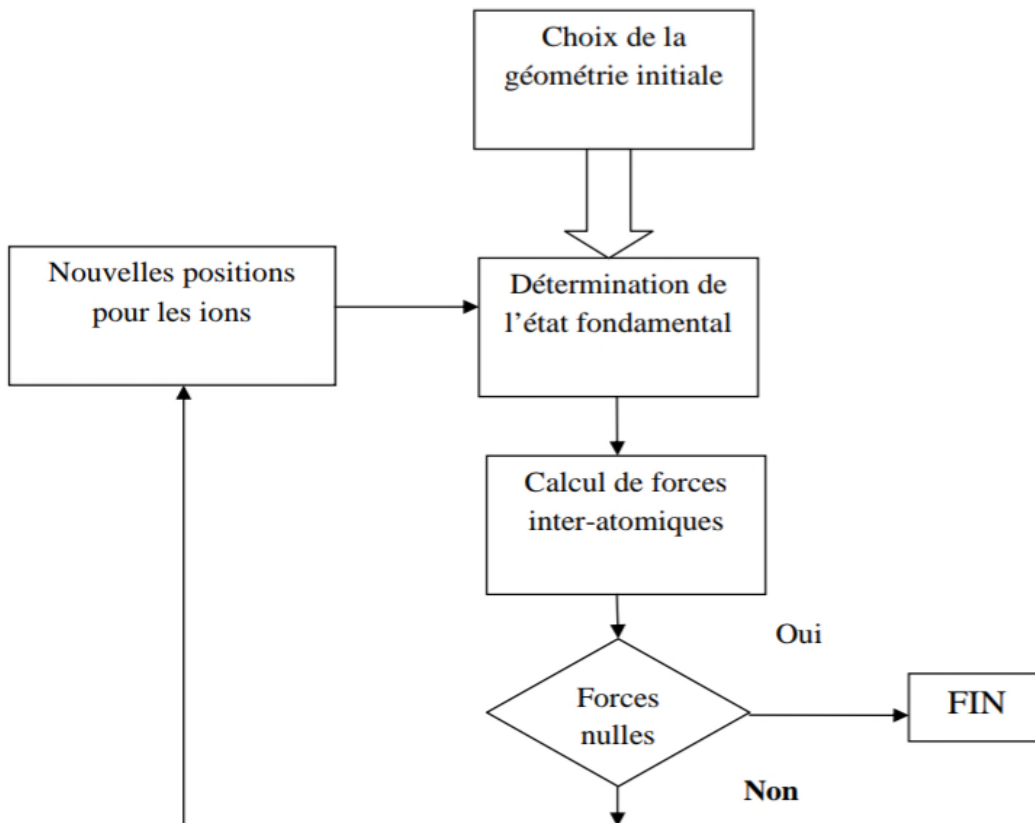


Figure 1.1 : Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrique d'un système d'atome.

1.8.2 Détermination de l'état fondamentale électronique

Le minimum de l'énergie totale déterminé par les orbitales de Kohn-Sham sert à étudier les propriétés de l'état fondamental d'un système, cette énergie ne présente qu'un seul minimum. La méthode se base que à partir d'un jeu de fonctions d'onde initiales on construit la densité électronique et l'hamiltonien afin d'obtenir ses états propres. De là on peut construire une nouvelle densité ainsi un nouvel hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto cohérence.

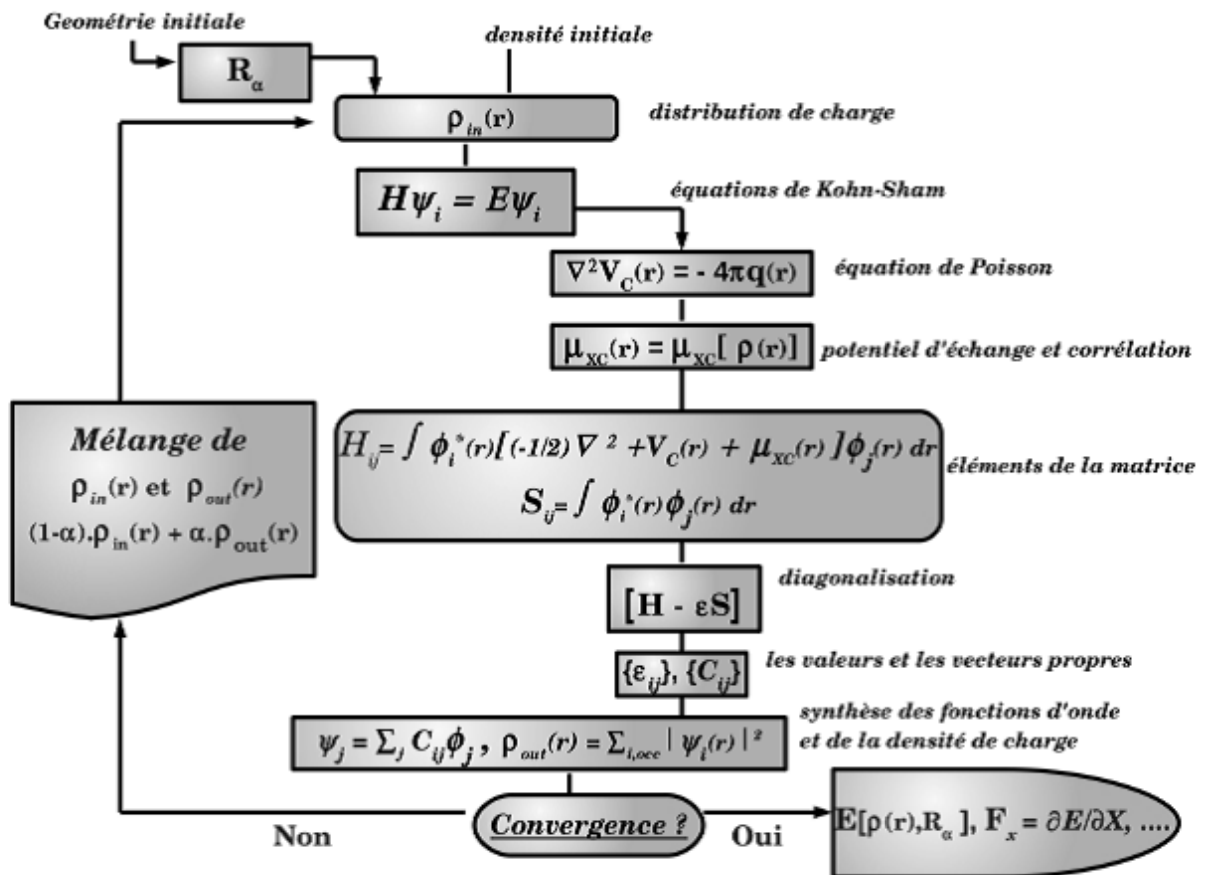


Figure 1.2 : Procédure auto-cohérente de la résolution des équations de Kohn-Sham

1.8.3 Méthode des gradients conjugués (GC)

Le principe de cet algorithme : gradient de l'énergie potentielle constitue le critère de convergence [27, 28]. Dans le cas de la méthode GC, un pas de minimisation démarre toujours perpendiculairement à la pente, pour finir parallèle à la pente. Elle permet de localiser le minimum d'une fonction quadratique de n arguments en n itérations. Cette méthode tient compte à chaque pas non seulement du gradient calculé mais aussi des gradients précédents. Cette prise en compte conjuguée permet d'accélérer la convergence vers le minimum le plus proche. L'efficacité de cette méthode est particulièrement développée dans la proximité d'un minimum local. Cependant, est une meilleure précision dans les résultats, mais avec une grande lenteur de convergence (des temps de

calculs importants). Pour pallier ce problème, cette méthode est souvent utilisée à la suite de la méthode de la plus grande pente [29]. Son intérêt majeur est donc d'éviter un comportement oscillatoire autour du minimum. En d'autres termes, la minimisation commence par quelques pas en "Steepest Descent" pour se rapprocher très vite du minimum, et pour finir par des pas en "gradient conjugué" pour caractériser le minimum d'énergie potentielle, C'est pourquoi elle est généralement employée pour affiner la minimisation de système.

CHAPITRE 02

Description du code de calcul SIESTA

Introduction

Le terme SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms) est un logiciel ab initio désigne à la fois une méthode calcul ab initio, son implémentation numérique est afin de réaliser des calculs de structures électroniques et de dynamique moléculaire ab initio. Ce code de calculs est fondé sur la fonctionnelle de la densité DFT utilisant des pseudo-potentiels. Par ailleurs, permet des calculs statiques et/ou dynamiques ce code informatique est utilisé spécialement pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Il a été finalisé en 1995 par E. Artacho, P. Ordejón, D. Sánchez Portal et J. M. Soler [1, 2, 3, 4]. Ces méthodes de calcul ont prouvé leur efficacité par ses résultats obtenus comparables aux données expérimentales, facile et avec une bonne précision ce qui rend ce type de calcul très important.

2.1 Le code SIESTA

Bien que le code SIESTA soit un code initialement conçu pour le calcul des propriétés des matériaux cristallins par un ensemble de méthodes de base centrés sur l'atome (orbitale atomique). Le code SIESTA met en œuvre la méthode DFT en utilisant des pseudo-potentiels à conservation de norme pour traiter les noyaux atomiques, ainsi que les électrons de cœur ou de valence. Ces pseudo-potentiels peuvent être modifiés au besoin par l'utilisateur, qui les inclut dans des fichiers (un par élément chimique simulé) présents dans le dossier d'exécution. Une partie des termes de l'hamiltonien de Kohn et Sham, soit celle due à l'énergie cinétique et au potentiel non localisé de types Kleinman-Bylander (KB)[5], est calculée dans l'espace réciproque. L'autre partie, soit celle due aux termes de Hartree, d'échange corrélation, et de la partie locale du potentiel (écrantée pour être nulle à partir du même rayon que les orbitales), est calculée sur une grille tridimensionnelle de l'espace réel. Un jeu d'orbitales de base numériques LCAO utilisé dans le programme de calcul en employant la méthode de Kohn et Sham décrite précédemment pour obtenir la densité électronique du système, les fonctions d'onde mono-électroniques sont développées sur une base d'orbitales atomiques localisées avec une combinaison linéaire d'orbitales numériques, qui comprend plusieurs multiple zêta et des orbitales de polarisation, dont les orbitales sont L'utilisateur peut fournir ses propres orbitales en précisant lui-même leur nombre, leur forme et leur étendue ou alternativement, faire usage de l'algorithme de génération de bases inclus dans SIESTA.

Les potentiels d'échange et de corrélation sont traités avec la densité de spin locale (LDA/LSD) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec différents choix de paramétrisations dans chaque cas. Il est également possible pour l'utilisateur d'employer une fonctionnelle basée sur un mélange des différentes paramétrisations offertes.

La définition de la base se fait en réglant trois paramètres :

- La dimension de la base : nombre d'orbitales.
- L'extension de la base : rayon des orbitales.
- Finesse de la grille dans l'espace réelle (Meshcutoff), ce paramètre n'est pas directement lié à la base mais il règle l'échantillonnage de l'espace réel pour représenter la densité.

SIESTA peut être exécuté en mode parallèle sur plusieurs processeurs à la fois afin d'accélérer les calculs.

SIESTA nous fournit :

- L'énergie totale du système et partielle (avec la contribution des différents termes).
- Les forces atomiques.
- La structure de bande.
- Le tenseur de contraintes.
- Le moment dipolaire électrique.
- 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.

2.1.1 Exécution du code SIESTA

Le programme SIESTA dispose de plusieurs application pour réaliser les calculs. On présente trois fichiers qui sont indispensables :

- Le fichier d'entrée avec l'extension ''fdf'' (flexible data format) qui compte toutes les informations relatives au travail de simulation présente une certaine base spéciale
- Le pseudo-potentiel qui est un fichier non formaté donné sous forme d'un fichier d'extension « .vps » ou ASCII fonctionnellement équivalents, mais ce dernier est plus facile à transporter et à consulter.
- L'exécutable du programme SIESTA obtenu après sa compilation.

Après avoir exécuté un calcul SIESTA, l'utilisateur trouvera un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution tels que :

- Le fichier **Fdf.log** (contient tout les données utilisées, explicites ou choisies par défaut).
- Le fichier **.ion** (l'information complète sur la base et les projecteurs KB de toutes les espèces présentes dans le système).
- Le fichier **.XV** (les positions et les vitesses finales).
- Le fichier **.STRUCT_OUT** (contient les vecteurs et les positions finaux de la cellule dans le format cristallographique).
- Le fichier **.DM** (la matrice densité pour permettre un redémarrage du calcul).
- Le fichier **.ANI** (les coordonnées de toutes les étapes de déplacement des atomes).
- Le fichier **.Fa** (les forces exercées sur les atomes).
- Le fichier **.EIG** (les valeurs propres de l'Hamiltonien de Kohn-Sham).
- Le fichier **.out** (fichier de sortie standard qui contient tous les résultats).

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 Pseudo-potentiel

Pour chaque espèce atomique définie au fichier d'entrée (système.fdf), l'utilisateur doit introduire un pseudo-potentiel atomique pour représenter l'interaction électron-ions (tout comme la plupart des ondes planes) sous forme d'un fichier soit binaire (extension.vps non formaté) ou de type ASCII (extension.psf). Ces pseudo-potentiels sont lus au début de l'exécution.

Les fichiers des pseudo-potentiels doivent porter les mêmes noms prédéfinis dans les fichiers d'entrée, et qu'ils doivent être soigneusement testés avant de les utiliser dans les calculs.

Les pseudo-potentiels peuvent être générés en utilisant le programme ATOM se trouvant dans le répertoire siesta/pseudo/atom au package siesta.

2.3 Fichier de données d'entrée

Le **fichier d'entrée** principal contient toutes les données 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 Garnia et José M.Soler. Les données peuvent être ordonné dans n'importe quel ordre et même d'être omises en faveur de valeurs par défaut

- La syntaxe de FDF « étiquette de données » est un ensemble d'informations physiques données sous formes de valeurs précises. Les valeurs non qui ne sont pas spécifié dans le fichier d'entrée sont assignées par défaut.
- Les étiquettes de FDF sont des cases sensibles ; les caractères « -_ et. » sont ignorés
- automatiquement .par exemple : latticeConstant et lattice_constant représentent la
- même étiquette.
- Tout les textes suivis par le caractère # sont pris comme commentaires.
- Les valeurs logiques sont spécifiées par : T, true, .true., yes, F, false, .false., no. Le caractère « espace » est également équivalent à true.
- Les caractères chaîne ne doit pas être mis entre apostrophes.
- Les valeurs réelles qui représentent les magnitudes physiques doivent être suivis par leurs unités.
- Il est important d'inclure une virgule décimale dans les nombres réels pour les distinguer des nombres entiers afin d'éviter les ambiguïtés lors du mélange des types sur la même ligne d'entrée.
- Les structures de data complexes sont appelées « blocs » et sont doivent commencer par le symbole « % ».pour chaque bloc, on doit spécifier le début et la fin comme suit:
« %block label » au début et « %end block label » à la fin.

- On peut inclure d'autres fichiers FDF et réorienté la recherche d'une étiquette particulière de données à un autre dossier. si une étiquette de données apparaît plus d'une fois, sa première apparition est prioritaire.
- Si une étiquette est mal orthographiée, elle ne sera pas reconnue (il n'y a pas de liste interne de tags « acceptée » dans le programme) on peut chercher l'étiquette dans le fichier de sortie fdf.log pour vérifier la valeur réelle utilisée par siesta.
- 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, NumberOfAtoms, et ChemicalSpeciesLabel en plus des positions atomiques primaires soit dans AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies ou bien à travers le bloc Zmatrix.

2.4 Descripteurs généraux du système

- **SystemLabel** (chaîne) : un seul mot (20 caractères au maximum sans espaces) contenant le surnom du système, utilisé pour nommer les fichiers de sortie.
Sa valeur par défaut est siesta.
- **Système Name** (chaîne) : une chaîne d'un ou plusieurs mots contenant un nom descriptif du système (maximum 150 caractères).
Valeur par défaut vide.
- **NumberOfSpecies** (entier) : nombre d'espèces atomiques présents dans la simulation, mais avec des pseudopotentiels ou des ensembles de base différents.
Il n'y a pas de valeur par défaut, c'est l'utilisateur qui doit introduire cette variable.
- **NumberOfAtoms** (entier) : nombre d'atomes présents dans la simulation.
Pas de valeur par défaut, l'utilisateur doit introduire cette variable.
- **ChemicalSpeciesLabel** (bloc de data) : ce bloc spécifie les différentes espèces, leur assignant un nombre pour une identification ultérieure.
- SIESTA reconnaît les différents atomes par leurs symboles atomiques respectifs.
- **AtomicMass** (bloc de data) : il permet à l'utilisateur d'introduire les masses atomiques des différentes espèces utilisées 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, Siesta attribue la masse naturelle pour le nombre atomique correspondant pour toutes 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 n'est pas prise en compte par le programme.
- **NetCharge** (réel) : spécifie la charge nette du système (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 ou pour les systèmes périodiques, ce terme de correction ne s'applique pas et l'utilisateur est averti par le programme [1,6].

2.5 Définition de base

PAO.BasisSize (chaine) : 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-zêta.
- **DZ** : base à double-zêta, dans l'arrangement défini par PAO.BasisType.
- **SZP** : base à simple-zêta en plus des orbitales polarisées, single zêta.
- **DZP** ou **STANDARD** : comme la 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 sort qu'il ne peut y avoir 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 $l-l$ correspondante.

Sa valeur par défaut est : STANDARD

PAO.EnergyShift (énergie réelle) : une norme pour les rayons 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 zêta. On note que sa valeur est toujours positive.

Sa valeur par défaut est : 0.02 Ry

LatticeConstant (longueur réelle) : utilisé pour définir l'échelle des vecteurs 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 module vectoriels a , b et c mesurés en unités de LatticeConstant et trois angles définis entre ces vecteurs α , β et α mesurés en degrés, les trois modules sont donnés en unités de LatticeConstant.

Sa valeur par défaut est : 1.0 1.0 1.0 90. 90. 90.

LatticeVectors (bloc de data) : les vecteurs de la cellule sont lus en mêmes unités que les paramètres du réseau. Ils sont lus comme une matrice CELL (ixyz, ivector), chaque vecteur étant une ligne.

Sa valeur par défaut est :

```
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.

SuperCell(bloc de données) : Matrice entiers 3x3 définissant une super cellule en termes de cellules unitaires.

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

Sa valeur par défaut est : flase.

CHAPITRE 03

**Description des propriétés physico-
chimiques des clusters de l'Arsenic et le
Fer**

3.1 Définitions

Cluster

La première définition du terme « cluster » en chimie de coordination (on emploie également le mot agrégat en français) semble avoir été faite par Cotton au début des années 60[1].

Les clusters sont des petits agrégats d'atomes ou de molécules, Un cluster peut être décrit comme une association d'un groupe de deux atomes jusque à quelques milliers d'atomes liés entre eux par des liaisons directes métal-métal [1] ou par des liaisons covalentes ou de vander-waals , ils peuvent être formés à n'importe quelle taille et à partir de n'importe quelle substance.

Jusqu'au 1960, peu de clusters ont été connus par manque de moyens et de technique de synthèses sophistiquées. C'est qu'après 1960 que la synthèse et les caractéristiques des clusters ont été éclaircies, après des travaux entrepris par les cristallographes tels que DAHL [2]. Dernière décennie. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude des propriétés physicochimiques des clusters a cause de leurs intérêts dans les champs d'application. Il y a deux objectifs principaux pour étudier les grappes :

1) pour comprendre l'évolution des propriétés des matériaux du monde atomique, moléculaire, microscopique à celle du massif, matière condensée, macroscopique.

2) pour explorer les nouvelles propriétés exposées par certaines tailles de grappes, et ainsi développer la possibilité d'applications. Le terme, nanoclusters, se réfère simplement à de grands amas dont les dimensions sont le plus commodément mesurées en nanomètres. [3]

Semi conducteur

Les matériaux ayant une faible résistivité ($\leq 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) sont les métaux, ceux dont la résistivité est supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ sont les isolants, alors que les semi-conducteurs ont une résistivité intermédiaire à celle de ces deux types de matériaux à $T= 0\text{K}$. Il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi conducteurs varie entre $10^{-3}\Omega\text{cm}$ et $10^9\Omega\text{cm}$. Dans ce genre de matériaux, la conduction est assurée par les porteurs de charges (électrons et trous).

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. Ils constituent essentiellement le bloc d, 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 partiellement remplie. Le fer est, parmi eux, le plus abondant et le plus utilisé.

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre.

3.2 L'Arsenic(As)

L'arsenic connu depuis très longtemps pour ses propriétés toxiques, est utilisé sous diverses formes, et ce depuis l'Antiquité. C'est un élément étonnant, plein de contradictions, il est très néfaste à la vie et en même temps bénéfique. C'est un élément ubiquiste que l'on trouve dans l'atmosphère, dans les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants ; il est le 20^{ème} élément en abondance dans la croûte terrestre, est un métalloïde entrant dans la constitution de plus de 245 minéraux qui correspondent à des arsénates, des sulfures et sulfosels, des arsénites, des arséniures ou encore des oxydes [4]. Il existe aussi des composés arséniés méthylés dans les sols. Leur origine peut être soit une méthylation directe par les micro-organismes soit un apport anthropique principalement d'origine agricole, il rentre dans la composition de nombreux produits phytosanitaires comme les arsénates de plomb ou de calcium, il est aussi principalement employé pour traiter le bois avec des produits, un arséniate de cuivre chromé. L'arsenic est un élément chalcophile, il se combine facilement au soufre pour former des sulfo-arséniures de Fe, Ni, Co ou Cu ; les espèces les plus fréquentes des minéralisations primaires sont l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS) et l'orpiment (As₂S₃). Il 'a la particularité d'être associé à beaucoup de métaux, il a été utilisé comme indicateur pour la prospection minière, en particulier l'or, production d'électricité à partir du charbon et l'élimination des ordures ménagères et des déchets industriels

Le principal apport naturel d'arsenic dans l'environnement est le volcanisme et a été estimé entre 2 800 et 8 000 t.an-1. L'altération des roches constitue un autre apport. Les hydrocarbures, plus particulièrement le charbon, contiennent de l'arsenic, celui-ci est principalement associé à la pyrite.

Les activités humaines (fonderies, combustion du charbon et différentes activités industrielles et minières) constituent la majorité des apports d'arsenic à l'environnement.

Parmi les applications industrielles actuelles ou passées, on peut citer la lutte contre les prédateurs en agriculture, la réalisation des composants en microélectronique, la fabrication de batteries, la préparation de produits vétérinaires ou médicaux spécifiques, l'industrie du verre, la taxidermie, le traitement du bois, etc.

3.2.1 Description de l'Arsenic

L'arsenic est un métalloïde du groupe 5 du tableau périodique des éléments de symbole As. Son numéro atomique est 33 et son poids atomique est 74,92g/mol [5]. Il possède de nombreuses propriétés communes avec les éléments voisins, mais plus particulièrement avec l'azote et le phosphore qui le précède dans le groupe Va ; comme ces deux éléments, les oxydes d'arsenic ont, en milieu aqueux, un caractère acide. A l'inverse, il se rapproche des métaux par sa conductivité électrique et thermique, sa couleur et la possibilité de former des alliages ou des arséniures semi-conducteurs qui justifient son emploi dans l'industrie électronique. L'électronégativité de cet élément est trop élevée pour lui donner un caractère métallique. Tous les isotopes de l'arsenic de masse comprise entre 69 et 86 sont connus. Mais seul As(75) est stable et il représente la totalité de l'arsenic présent dans la nature. Les autres isotopes ont une durée de vie relativement brève, comprise entre 1 seconde et 80 jours.

Même s'il est généralement admis que l'arsenic existe avec les degrés d'oxydation - 3, 0, 3 et 5, il n'est pas certain que l'arsenic existe avec le degré d'oxydation - 3 dans l'environnement [6].

L'arsenic natif existe sous trois formes allotropiques: jaune (α) ; noire (β) et grise (γ). Cette dernière, qui est la forme la plus stable et la plus commune, cristallise dans le système rhomboédrique. L'arsenic, dans ce cas, apparaît sous un aspect gris métallique, assez cassant [4], ses composés peuvent être classés en deux familles distinctes : les composés purement minéraux (inorganiques) qui est plus toxique et les composés organo-métalloïdiques (organiques). Ils peuvent être, à la température ambiante, sous différentes formes : gazeuse, liquide ou solide.

À l'état naturel, l'arsenic est un solide sous sa forme élémentaire, mais on le retrouve le plus souvent, seul ou associé à divers autres métaux, dans des composés soufrés [7]. Parmi les composés naturels contenant de l'arsenic, il faut mentionner l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS), l'orpiment (As_2S_3), la nickeline (NiAs) et la cobaltite (CoAsS) [7]. L'arsenic peut se retrouver à l'état gazeux sous forme de trioxyde d'arsenic volatil (As_2O_3), d'arsine (AsH_3) et d'arsines méthylées. En solution, on peut retrouver l'arsenic sous forme d'As(3) et d'As(5) inorganiques, ainsi que sous diverses formes de composés méthylés de l'As(5) [6].



Figure 3.1 : Certains des différentes formes de l'arsenic.

3.2.2 Propriétés physico-chimiques de l'Arsenic

L'arsenic est un élément, dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des métalloïdes. Il existe sous plusieurs états allotropiques, mais la forme la plus stable et la plus commune est la variété cristalline rhomboédrique. L'arsenic, dans ce cas, possède un aspect gris métallique et il est assez cassant. Les propriétés physiques réunies dans le tableau (3.1) correspondent à l'arsenic.

Numéro atomique	33
Masse atomique (g.mol^{-1})	74,9216
Point de sublimation	613°C
Résistivité (à 20°C)	$3,33.10^{-9}\text{ohm.cm}^{-1}$
Isotopes stables	$\text{As}^{75}(100\%)$
Densité	5,73
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^3$
Valences	-3, 0, + 3, + 5
Rayon ioniques (Å)	
As^{3+}	0,58
As^{5+}	0,46

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques de l'élément arsenic [4,8].
(Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press)

La chimie de l'arsenic est fondée sur les propriétés de ses oxydes et leur capacité à former des sels avec de nombreux cations. De plus, les possibilités de former des liaisons covalentes stables avec l'hydrogène, et le carbone sont à la base d'une grande variété de composés organiques de l'arsenic, d'origine industrielle ou naturelle.

3.3 Le Fer (Fe)

Le fer est le métal le plus commun sur terre. C'est aussi l'un des métaux les plus importants, ayant donné son nom à un âge de l'humanité. Le nom fer provient du latin "ferrum" qui savait déjà utiliser cet élément. Les preuves de l'utilisation du fer remontent à 8000 ans av J.C, il était connu dès le chalcolithique à travers les météorites ferreuses, et sa métallurgie demeura très confidentielle jusqu'au 12eme siècle av. J.-C., au Moyen Âge, l'Europe raffina le fer au moyen de bas fourneaux, qui ne produisent pas de fonte ; la technique du haut fourneau, qui elle produit de la fonte brute à partir de charbon de bois et de minerai de fer, a été mise au point en Chine au milieu du 5eme siècle av. J.-C. et a donc mis plus d'un millier d'années à diffuser jusqu'en Occident.

En abondance, le fer est le quatrième élément dans l'écorce terrestre et le premier parmi les métaux lourds. On le trouve surtout sous forme de Fe (2) ou de Fe (3). Il n'existe pas à l'état natif sur terre. Il est associé à des oxydes, des sulfures ou des carbonates, les principaux minerais de fer d'importance commerciale sont la magnétite, la sidérite, la limonite et l'hématite. L'utilisation du fer débutera avec l'âge qui porte son nom, et révolutionnera l'agriculture et les arts militaires. Aujourd'hui, le fer est largement utilisé dans la technologie et l'industrie généralement sous forme d'acier. On le trouve dans la construction métallique (sous forme de barres dans les charpentes ou d'armatures dans le béton armé), dans l'outillage, dans la construction automobile (carrosserie de voiture), dans l'emballage (boîtes de conserve, canettes), dans la production de pigments pour la peinture, d'agents de polissage, de produits électriques et il est aussi utilisé en électronique pour fixer les informations analogiques sur des supports appropriés (bande magnétique, cassette audio et vidéo).

Le fer est également nécessaire à la vie : c'est un oligo-élément.

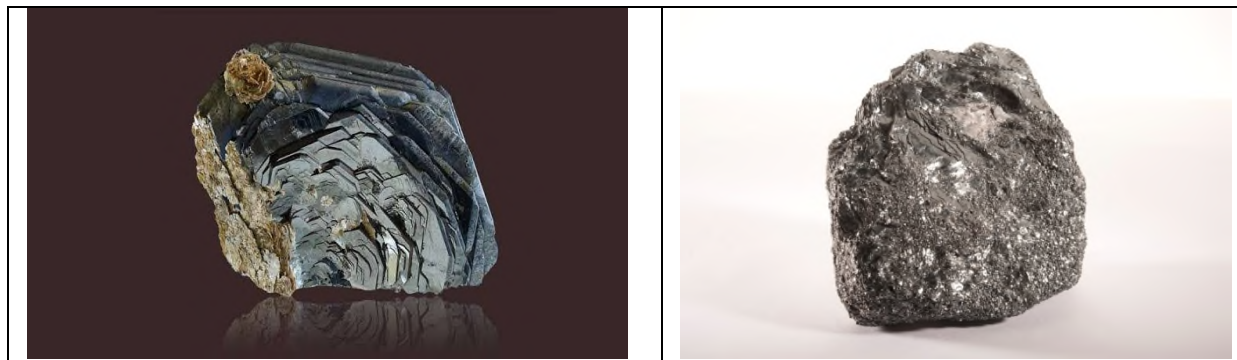


Figure 3.2 : Le fer à l'état naturel

3.3.1 Description de Fer

Le fer est l'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7% en masse de la croûte terrestre, à l'état pur est un métal blanc argenté, on le trouve pas à la surface terrestre par contre on le trouve dans les minerais sous forme, d'oxyde de fer (magnétite, limonite, hématite). Le fer est un élément chimique métallique, de numéro atomique 26, de symbole Fe et de masse atomique 55,847 g/mol, sa classification périodique, il se place dans la première série de transition entre le manganèse et le cobalt, ses propriétés chimiques sont voisines de celles du cobalt, est un conducteur et ferromagnétique, il possède plusieurs formes allotropiques, selon la pression et la température (cubique centrée, cubique à faces centrées, hexagonale compacte). Il possède 28 isotopes connus dont les plus stables sont les nombres de masse varient de 45 à 72 de durée de vie allant de quelques heures à des millions d'années, le Fe (56, 54, 57, 58) est le plus stable classés par ordre d'abondance, et six isotopes radioactifs de nombre de masse 52, 53, 55, 59, 60 et 61, ce métal a un faible coût avec des propriétés mécaniques très intéressantes pour l'industrie.

Les degrés d'oxydation du fer sont connus de -2 à +8, mais les plus courants sont +2 et +3, il est très sensible à la corrosion, réaction redox sous l'action de l'oxygène présent dans l'air, transforme le métal en oxyde de fer (3), le principal défaut du fer est son affinité pour l'oxygène et l'eau. La rouille attaque le métal dans toute son épaisseur et limite la durée de vie des objets en fer.

3.3.2 Propriétés physiques et chimiques du Fer

Le fer est un élément métallique, de liaison métallique forte donc également une forte compacité, à basses pressions et températures, le fer est expérimentalement un solide cristallin ferromagnétique de moment magnétique $M=2,22\mu_B$, il devient ainsi paramagnétique quand la température est élevée à partir de 912°C , en obtenant une structure cubique, ce qui a un impact sur son énergie interne. Le fer est un métal très ductile, malléable et un conducteur électrique moyen, il se trouve toujours dans la nature sous forme de composés chimiques comme le carbone et l'oxygène ou d'alliages, il est très réactif s'il est en poudre par contre à l'état massif est moins réactif, il possède des propriétés telles qu'il est insoluble dans l'eau et dans les bases, mais pourtant soluble dans les acides. Les propriétés de fer sont présentées dans le tableau suivant :

Nom, symbole, numéro atomique	Fer, Fe, 26
Groupe, période, bloc	8, 4, d
Masse volumique	7,874 g.cm ⁻³
Dureté	4
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	55,845
Configuration électronique	[Ar] 4s ³ 3d ⁶
Rayon atomique	140 pm
Etats ordinaire	Solide
Point de fusion	1538°C
Point d'ébullition	2861°C
Etats d'oxydation	+2, +3, +4, +6
électronégativité	1,83
Conductivité électrique	9,93× 10 ⁶ s. m ⁻¹
Résistivité	9,7.10 ⁻⁸ Ω. m

Tableau 3.2 : Les propriétés physiques et chimiques du fer.

CHAPITRE 04

**Propriétés physiques de clusters de As
Purs et dopés de taille allant de 1 à 19
atomes**

4.1 Introduction

L'étude des propriétés physiques et chimiques des clusters est devenue un axe de recherche très intéressant, plusieurs chercheurs ont consacré leurs efforts à dévoiler les différentes caractéristiques qui peuvent être utilisées dans plusieurs applications technologiques récentes dans divers domaines. Les dimensions très petites donnent naissance à des propriétés largement différentes de celles des matériaux massifs. C'est un champ d'investigation intéressant pour la compréhension des effets de taille dans les systèmes de dimensions finies. Pour cela une large variété de techniques et travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude des propriétés physicochimiques des clusters qui commence généralement par l'analyse de leurs propriétés structurales géométriques mené de connaître son organisation à l'échelle atomique la forme des clusters, leurs positions atomiques et les symétries présentes, le cluster d'arsenic a connu un vaste champ de recherche théorique et expérimentale pour ses applications industrielles touchent différents domaines mais les structures géométriques et les propriétés physiques de ces petits systèmes restent incertaines.

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés physiques et chimiques des clusters d'Arsenic purs et dopés par substitution d'atome de Fer de taille $n=1-19$ en présentant dans cette partie les résultats de nos calculs obtenus par l'utilisation du code de calcul ab initio SIESTA basé sur la DFT combiné avec le pseudo-potential, centré principalement sur la détermination de la structure d'équilibre à partir de structure de plus basses énergies résultant de la restructuration des clusters afin d'atteindre la structure la plus stable, pour le cas d'Arsenic pur nous avons utilisé les travaux de Safer et al [1] après les comparer avec le cas dopé.

4.2. Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters d'arsenic purs et d'arsenic dopés au fer

4.2.1 Propriétés structurales des clusters de As_{n+1} purs de taille allant de 1 à 19

Les clusters d'arsenic purs décrits dans ce travail montrent les structures les plus stables, qui dépend de la position atomique de chaque structure, on montre ici les résultats qui proviennent d'un travail d'un calcul ab-initio basé sur DFT-GGA [1], on définit les propriétés structurales de chaque cluster.

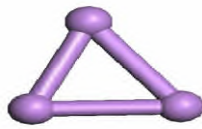
- **Cluster de As_2 :**

La structure de ce cluster est linéaire, elle contient deux atomes de As liés entre eux par une distance interatomique de 2.182 Å. L'énergie de liaison est de 1.763 eV/atome avec un gap de 2.996 eV.



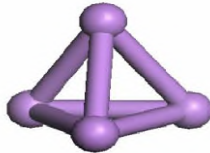
- **Cluster de As_3 :**

La structure plus stable est un triangle équilatéral de trois atomes avec deux longueurs de liaisons (As-As) moyenne équivalentes de 2.485 Å, d'une énergie de liaison de 1.694eV/atome et un gap HOMO-LUMO de 1.937eV. Il appartient au groupe de symétrie C_{2v} .



- **Cluster de As_4 :**

La forme la plus stable contient quatre atomes qui forment une pyramide trigonale, Les longueurs de liaisons entre les atomes de la base sont équivalente qui égal à 2.570 Å. Les trois autres liaisons ont une longueur de 2.566 Å. L'énergie de liaison est de 2.213eV/atome et le gap total de 3.897eV avec une symétrie T_d .



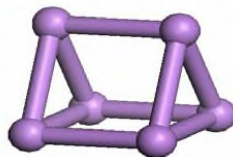
- **Cluster de As_5 :**

La forme la plus stable de la structure de As_5 contient cinq atomes forment un pentagone, avec une énergie de liaison est de 2.050eV/atome et un gap de 2.462eV. Il appartient au groupe de symétrie D_{5h} .



- **Cluster de As_6 :**

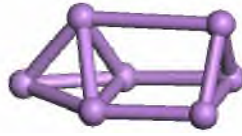
La structure forme de six atomes de As qui forment une pyramide à base rectangulaire avec un sommet formé par deux atomes, son énergie de liaison est de 2.201eV/atome avec un gap de 1.997eV, appartenant au group de symétrie D_{3h} .



- **Cluster de As_7 :**

Le cluster le plus stable est une structure prisme pentagonal composé de deux pyramides ; une à base triangulaire et l'autre avec une base carré avec deux atome au sommet.

L'énergie de cohésion est de 2.215eV/atome avec un gap de 1.471eV. Il possède une symétrie Cs.



- **Cluster de As₈ :**

Le cluster forme d'une structure d'une pyramide à base pentagonal contient huit atomes de As. Elle est caractérisée par une distance interatomique moyenne de 2.589Å, une énergie de liaison de 2.401eV/atome et un gap de 2.007eV avec une symétrie C2v.



- **Cluster de As₉ :**

La structure la plus stable contient neuf atomes formant une structure étirée avec une symétrie C2v. Son énergie de cohésion est de 2.333 eV/atome et son HOMOLUMO gap est de 2.036eV.



- **Cluster de As₁₀ :**

Il est formé d'une combinaison de dix atomes d'une structure étirée. Il a une énergie de liaison par atome de 2.201eV, un gap de 1.555 avec une symétrie C8.



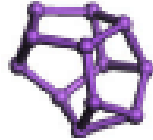
- **Cluster de As₁₁ :**

Cette structure contient onze atomes ont une structure de forme d'une coque ouverte possède une symétrie Cs. Son énergie de cohésion est de 2.30eV/atome avec un gap total de 0.700eV.



- **Cluster de As_{12} :**

La structure formée de douze atomes de As formant une structure sphérique sans atome au centre, caractérisé par une énergie de liaison de 2.436eV/atome et un gap HOMO-LUMO de 1.902eV. Il appartient au group de symétrie C_{2v} .



- **Cluster de As_{13} :**

C'est une structure de forme pseudo-sphère contient treize atomes de As sans atomes au cœur. Son énergie de liaison est de 2.368eV/atome et un gap HOMO-LUMO de 1.228eV. Il possède une symétrie C_{2v} .



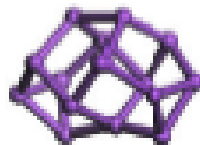
- **Cluster de As_{14} :**

Cette structure contient quatorze atomes de As forment une structure étirée, elle possède une symétrie C_1 . Son énergie de liaison est de 2.344eV/atome avec un gap HOMO-LUMO de 1.350eV.



- **Cluster de As_{15} :**

Le cluster le plus stable contient quinze atomes de As qui forment une sphère. Il a une énergie de liaison 2.445eV/atome et un gap total de 1.299eV. Il appartient au group de symétrie C_{2v} .



- **Cluster de As_{16} :**

La forme la plus stable est une structure étirée d'une énergie de liaison de 2.381eV/atome et un gap HOMO-LUMO de 1.332eV. Elle possède une symétrie D_{5h} .



- **Cluster de As_{17} :**

Le cluster le plus stable est une structure de dix-sept atomes qui forment une cage pseudo-sphérique avec un atome au cœur. Il a une énergie de liaison de 4.099321eV/atome avec un gap de 0.31135eV appartenant au groupe de symétrie C1.



- **Cluster de As_{18} :**

C'est une structure contient dix-huit atomes de As d'une forme pseudo-sphérique avec une symétrie C1, Son énergie de liaison est de 4.089887eV/atome et le gap HUMO-LUMO de 0.39228eV.



- **Cluster de As_{19} :**

Ce cluster possède une forme étirée contient dix-neuf atomes de As d'une symétrie Cs. L'énergie de liaison de cette structure est de 4.004749eV/atome et le gap HOMO-LUMO est de 0.83772eV.



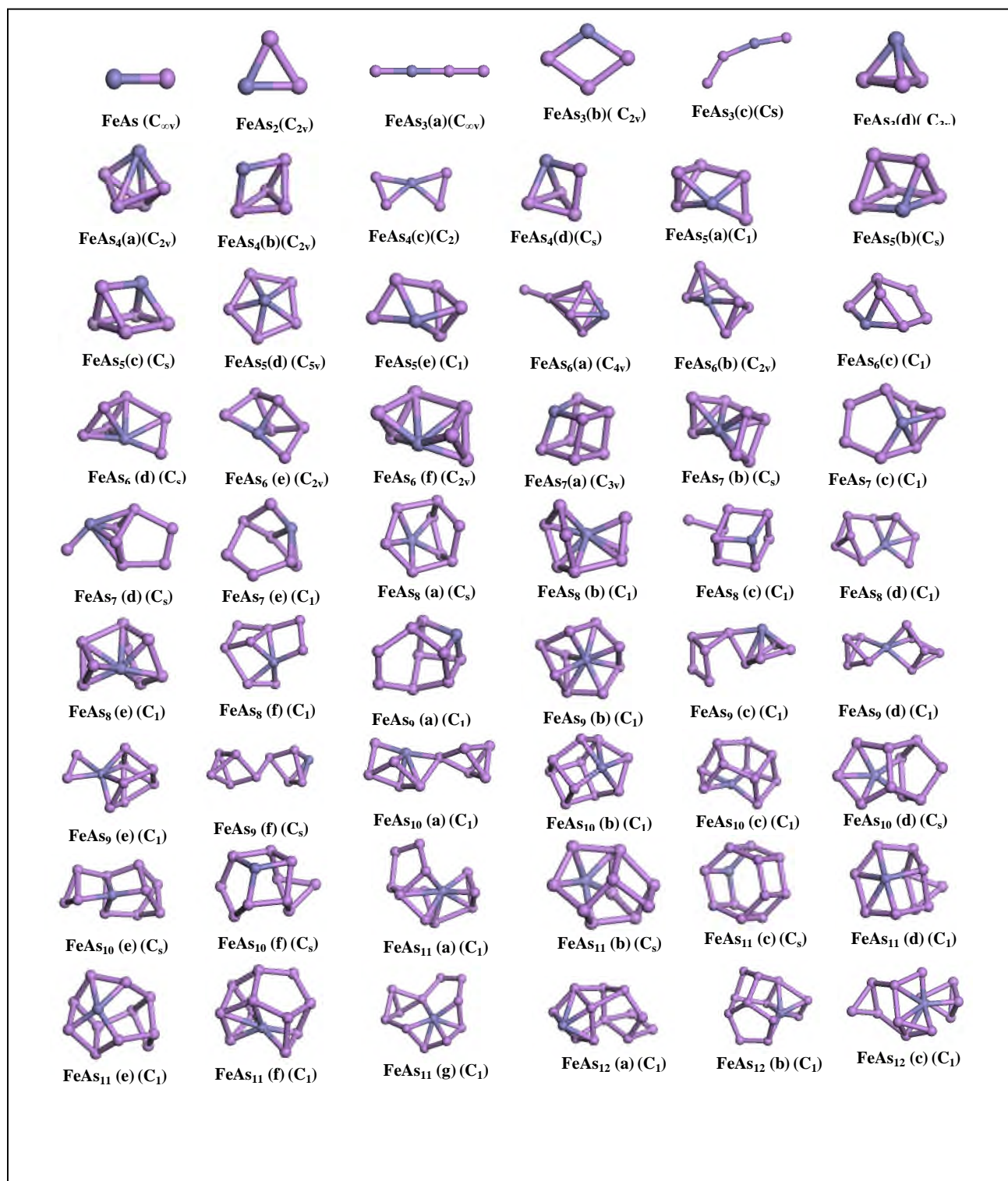
- **Cluster de As_{20} :**

Le cluster le plus stable de As_{20} présente une forme pseudo-sphérique étirée légèrement des deux côtés supérieur et inférieur. L'énergie de liaison est de 4,1114943eV/atome et la longueur de gap est de 0.13608eV. Cette structure appartient au groupe de symétrie C1.



4.2.2 Propriétés structurales des clusters d'arsenic dopés FeAs_n ($n=1-19$)

Les propriétés physiques des clusters de FeAs_n font le but de cette étude et à partir de là, l'optimisation de sa structure permet la prédiction de cluster le plus stable cela est très important pour comprendre ses propriétés. Afin de déterminer les structures les plus stables, des calculs ont été effectués en utilisant la méthode décrite précédemment, nous avons optimisé plusieurs isomères pour rechercher les structures de FeAs_n la plus stable, les résultats obtenus sont apparents dans la Figure (4.1).



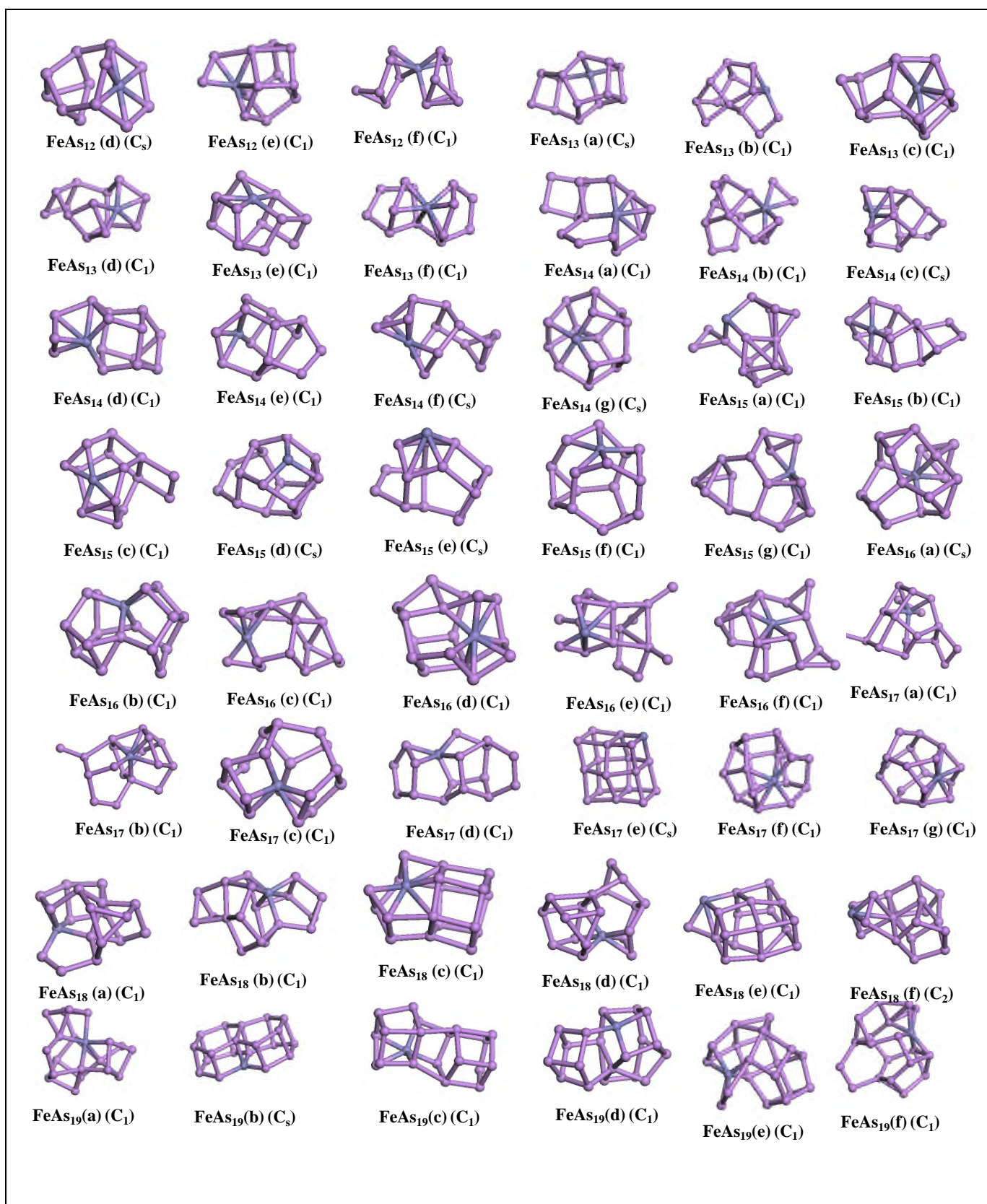


Figure 4.1 : les structures des clusters FeAs_n et leurs isomères de taille allant de 1 à 19.

Tableau 4.1 : Energie de liaison par atome (E_b), Moment magnétique μ , HOMO-LUMO gap et Groupe de symétrie des clusters de As_n dopé avec Fe de tailles allant de 2 à 19 atomes. Les isomères les plus stables sont :

Cluster FeAs (n+1)	Groupe de symétrie	Energie de liaison E_b (Ev/atome)	HOMO- LUMO gap ΔE (eV)	moment magnétique μ (μ_b)
1	(a) $C_{\infty v}$	0.455	1.223	5.000
2	(a) C_{2v}	1.734	0.411	4.000
3	(a) $C_{\infty v}$	2.279	1.071	5.000
	(b) C_{2v}	2.052	1.199	5.000
	(c) C_s	1.714	0.967	5.000
	(d) C_{3v}	2.003	0.753	5.000
4	(a) C_{2v}	2.230	1.960	4.000
	(b) C_{2v}	2.230	1.960	4.000
	(c) C_2	2.231	1.950	4.000
	(d) C_s	2.219	0.856	4.000
5	(a) C_1	2.248	1.185	5.000
	(b) C_s	2.269	1.443	5.000
	(c) C_s	2.270	1.448	5.000
	(d) C_{5v}	2.394	2.406	3.000
	(e) C_1	2.249	1.181	5.000
6	(a) C_{4v}	2.107	1.710	4.000
	(b) C_{2v}	2.438	2.155	4.000
	(c) C_1	2.262	0.861	4.000
	(d) C_s	2.339	1.124	4.000
	(e) C_{2v}	2.280	0.557	2.000
	(f) C_{2v}	2.439	2.154	4.000
7	(a) C_{3v}	2.359	1.351	5.000
	(b) C_s	2.487	2.236	3.000
	(c) C_1	2.314	0.526	3.000
	(d) C_s	2.184	0.837	3.000
	(e) C_1	2.320	0.918	3.000
8	(a) C_s	2.424	1.748	4.000
	(b) C_1	2.467	1.039	4.000
	(c) C_1	2.189	0.549	6.000
	(d) C_1	2.345	0.766	4.000
	(e) C_1	2.467	1.039	4.000
	(f) C_1	2.275	1.203	4.000
9	(a) C_1	2.382	1.005	3.000
	(b) C_1	2.424	0.925	1.000
	(c) C_1	2.264	1.061	3.000
	(d) C_1	2.330	0.723	5.000
	(e) C_1	2.469	1.698	3.000
	(f) C_s	2.238	1.130	5.000
10	(a) C_1	2.330	1.476	2.000
	(b) C_1	2.465	1.115	4.000
	(c) C_1	2.431	0.683	4.000

	(d) C_s	2.485	1.522	4.000
	(e) C _s	2.395	1.177	4.000
	(f) C _s	2.335	0.899	4.000
11	(a) C₁	2.484	0.923	3.000
	(b) C _s	2.380	0.753	1.000
	(c) C _s	2.350	1.148	5.000
	(d) C ₁	2.383	0.592	3.000
	(e) C ₁	2.397	1.200	5.000
	(f) C ₁	2.393	0.366	3.000
12	(a) C ₁	2.348	1.190	4.000
	(b) C₁	2.449	1.139	4.000
	(c) C ₁	2.352	0.866	2.000
	(d) C _s	2.404	1.330	4.000
	(e) C₁	2.448	1.006	4.000
	(f) C ₁	2.422	1.166	4.000
13	(a) C _s	2.438	0.707	3.000
	(b) C ₁	2.397	0.804	3.000
	(c) C ₁	2.423	0.261	3.000
	(d) C ₁	2.426	1.235	3.000
	(e) C ₁	2.367	1.142	5.000
	(f) C₁	2.449	1.166	3.000
14	(a) C ₁	2.355	0.385	4.000
	(b) C ₁	2.270	0.841	2.000
	(c) C _s	2.490	0.723	4.000
	(d) C₁	2.519	1.346	4.000
	(e) C ₁	2.436	0.720	4.000
	(f) C _s	2.439	1.189	2.000
15	(a) C ₁	2.375	0.368	3.000
	(b) C ₁	2.450	0.886	3.000
	(c) C ₁	2.433	1.322	3.000
	(d) C _s	2.444	0.937	5.000
	(e) C _s	2.344	0.853	5.000
	(f) C₁	2.471	1.695	3.000
16	(a) C _s	2.480	1.053	4.000
	(b) C₁	2.481	1.214	4.000
	(c) C ₁	2.462	1.102	4.000
	(d) C ₁	2.347	0.627	4.000
	(e) C ₁	2.451	0.476	4.000
	(f) C ₁	2.070	0.630	4.000
17	(a) C ₁	2.329	0.840	1.000
	(b) C ₁	2.349	0.364	1.000
	(c) C ₁	2.437	0.963	3.000
	(d) C₁	2.470	0.923	3.000
	(e) C _s	2.416	0.947	3.000
	(f) C ₁	2.320	0.361	3.000
18	(a) C ₁	2.420	0.813	4.000
	(b) C _s	2.409	0.662	4.000

	(c) C_1	2.383	1.005	2.000
	(d) C_1	2.427	0.921	4.000
	(e) C_1	2.327	0.563	4.000
	(f) C_1	2.398	0.430	4.000
19	(a) C_1	2.395	0.369	3.000
	(b) C_1	2.348	0.754	3.000
	(c) C_1	2.461	0.829	3.000
	(d) C_1	2.404	0.497	3.000
	(e) C_1	2.406	0.976	3.000
	(f) C_1	2.427	0.637	3.000

Tableau 4.2 : Groupe d'espace, Energie de cohésion (E_b), Moment magnétique total μ , HOMO-LUMO gap des clusters de $FeAs_n$ ($n=1-19$), les plus stables.

Cluster $FeAs$ ($n+1$)	Groupe de symétrie	Energie de liaison E_b (Ev/atome)	HOMO-LUMO gap ΔE (eV)	moment magnétique μ (μ_b)
FeAs	$C_{\infty v}$	0.455	1.223	5.000
FeAs2-c	C_{2v}	1.734	0.411	4.000
FeAs3-a	$C_{\infty v}$	2.279	1.071	5.000
FeAs4-c	C_2	2.231	1.950	4.000
FeAs5-d	C_{5v}	2.394	2.406	3.000
FeAs6-f	C_{2v}	2.439	2.154	4.000
FeAs7-b	C_s	2.487	2.236	3.000
FeAs8-b	C_1	2.467	1.039	4.000
FeAs9-e	C_1	2.469	1.698	3.000
FeAs10-d	C_s	2.485	1.522	4.000
FeAs11-a	C_1	2.484	0.923	3.000
FeAs12-b	C_1	2.449	1.139	4.000
FeAs13-f	C_1	2.449	1.166	3.000
FeAs14-d	C_1	2.519	1.346	4.000
FeAs15-f	C_1	2.471	1.695	3.000
FeAs16-b	C_1	2.481	1.214	4.000
FeAs17-d	C_1	2.470	0.923	3.000
FeAs18-d	C_1	2.427	0.921	4.000
FeAs19-c	C_1	2.461	0.829	3.000

▪ **Description des structures FeAs_n**

• **Cluster de FeAs₁ :**

Les deux atomes de Fe et As sont liés pour former une structure linéaire. Son énergie de cohésion est de 0.455eV/atome et son HOMO-LUMO gap de 1.223eV et un moment magnétique de $5.000\mu_B$. Le moment magnétique est de $5.000\mu_B$, il appartient au groupe de symétrie $C_{\infty v}$.

▪ **Cluster de FeAs₂ :**

L'atome de fer forme deux liaisons avec deux atomes d'arsenic formant une structure d'un triangle équilatéral. Son énergie de liaison est de 1.734 eV/atome qui est légèrement supérieur à celle de As_3 , la longueur de sa gap est de 0.411 eV et un moment magnétique de $4.000\mu_B$. Le cluster appartenant au groupe symétrie C_{2v} .

▪ **Cluster de FeAs₃ :**

La structure obtenue est de forme linéaire avec la symétrie $C_{\infty v}$ et une énergie de liaison est de 2.279eV/atome, elle est légèrement supérieur à celle de As_4 , sa gap de HOMO-LUMO est 1.071eV et un moment magnétique de $5.000\mu_B$.

▪ **Cluster de FeAs₄ :**

La structure la plus stable est de forme d'une combinaison de deux triangles qui sont identiques de surface et de sommet commun occupé par l'atome de fer. Sa symétrie est C_2 avec une énergie de cohésion de 2.231 eV/atome et de longueur de gap 1.950eV et un moment magnétique de $4.000\mu_B$.

▪ **Cluster de FeAs₅ :**

La structure de ce cluster est de forme combinant d'une pyramide à base pentagonale, le sommet est occupé par l'atome de fer et l'énergie de cette structure est de 2.394eV/atome qui est légèrement supérieur à celle de As de taille identique. Le cluster est appartient au groupe de symétrie C_{5v} , et un moment magnétique de $3.000\mu_B$.

▪ **Cluster de FeAs₆ :**

La structure stable obtenue pour ce cluster combine deux pyramides à base triangulaire partageant l'atome de fer et une base rectangulaire irrégulière, son énergie de cohésion est de 2.439eV/atome avec un gap HOMO-LUMO est 2.154eV et un moment magnétique de $4.000\mu_B$. Sa symétrie est C_{2v} .

▪ **Cluster de FeAs₇ :**

Le cluster a la forme de deux pyramides opposées combinées avec l'atome de fer de l'une à base triangle et l'autre à base rectangle déformé avec énergie de liaison est de 2.487eV/atome légèrement supérieur à celle de As₈ et un moment magnétique de 3.000μ_B. Cette structure appartient au groupe de symétrie C_s.

▪ **Cluster de FeAs₈ :**

Le cluster possède une structure de huit atomes de As et un atome de fer formé deux pyramides déformés partageant l'atome de fer, son énergie de liaison est de 2.467eV/atome et un gap total de 1.039eV et un moment magnétique de 4.000μ_B. Cette structure n'admet aucune symétrie.

▪ **Cluster de FeAs₉ :**

Le cluster forme une structure étirée, elle possède une énergie de cohésion de 2.469eV/atome, un gap HOMO-LUMO de 1.698eV et un moment magnétique de 3.000μ_B. La structure affiche une symétrie minimale C₁.

▪ **Cluster de FeAs₁₀ :**

La structure de ce cluster est de forme étirée composé de deux faces pentagonales, l'une forme une pyramide déformé, l'atome de fer situé au sommet. Son énergie de cohésion possède de 2.485eV/atome avec un gap total de 1.522eV et un moment magnétique de 4.000μ_B. Cette structure appartenant au groupe de symétrie C_s.

▪ **Cluster de FeAs₁₁ :**

La structure la plus stable est de forme pseudo-sphérique et l'atome de fer situé au centre. L'énergie de liaison est de 2.484eV/atome, le gap total est de 0.923eV et le moment magnétique de 3.000μ_B. Cette structure ne possède à aucune symétrie (C₁).

▪ **Cluster de FeAs₁₂ :**

La structure de ce cluster est de forme pseudo-sphérique où l'atome de fer situé sur la surface son énergie de liaison est de 2.449eV/atome avec un gap HOMO-LUMO de 1.139eV et le moment magnétique de 4.000μ_B. La structure présente une symétrie minimale (C₁).

▪ **Cluster de FeAs₁₃ :**

Le cluster forme une structure étirée avec une symétrie minimale C₁. Elle possède une énergie de liaison de 2.449eV/atome, un HOMO-LUMO gap de 1.166eV et un moment magnétique de 3.000μ_B.

▪ **Cluster de FeAs₁₄ :**

La structure de ce cluster est de forme étirée. Son énergie de liaison est de 2.519eV/atome avec un gap HOMO-LUMO de 1.346eV et de moment magnétique de 4.000 μ_B . Cette structure appartient au groupe de symétrie C₁.

▪ **Cluster de FeAs₁₅ :**

Ce cluster possède une forme de sphère d'une symétrie C₁, cette structure a une énergie de cohésion de 2.471eV/atome, un gap HOMO-LUMO de 1.695eV et un moment magnétique de 3.000 μ_B .

▪ **Cluster de FeAs₁₆ :**

La structure obtenue est de forme pseudo-sphérique. L'énergie de cohésion de cette structure est de 2.481eV/atome, le gap HOMO-LUMO est de 1.214eV et le moment magnétique de 4.000 μ_B . La structure ne présente aucune symétrie (C₁).

▪ **Cluster de FeAs₁₇ :**

Le cluster le plus stable obtenu pour cette structure est de forme étirée composée des faces pentagonales irrégulières, l'atome de fer situé sur la surface, son énergie de liaison est de 2.470eV/atome avec un gap total de 0.923eV et un moment magnétique de 3.000 μ_B . Son groupe de symétrie est C₁.

▪ **Cluster de FeAs₁₈ :**

La structure de ce cluster est de forme étirée compacte, son groupe de symétrie est de C₁, cette structure a une énergie de liaison de 2.427eV/atome, un gap HOMO-LUMO de 0.921eV et un moment magnétique de 4.000 μ_B .

▪ **Cluster de FeAs₁₉ :**

Ce cluster possède une structure sous forme d'une combinaison de trois cubes déformés, l'atome de fer situé sur la surface, cette structure a une énergie de liaison de 2.461eV/atome, un gap total de 2.461eV et un moment magnétique de 3.000 μ_B . La structure affiche une symétrie minimale (C₁).

▪ **Energie de cohésion par atome**

Dans le but d'étudier la stabilité des clusters de FeAs en fonction de leur taille n, l'énergie de cohésion (Binding energy) est un paramètre très important pour les distinguer en comparant à leurs isomères correspondantes, cette valeur varie tout dépend la structure et la position atomique et d'un cluster à un autre. Pour calculer l'énergie de cohésion, elle est définie par les relations suivantes :

Pour les clusters d'arsenic purs :

$$E_b(\text{As}_{n+1}) = (n + 1)E(\text{As}) - E(\text{As}_{n+1})/n + 1 \quad (4.1)$$

Pour les clusters d'arsenic dopés (FeAs_n) :

$$E_b(\text{FeAs}_n) = nE(\text{As}) + E(\text{Fe}) - E(\text{FeAs}_n)/n + 1 \quad (4.2)$$

$E(\text{As})$: Energie d'un seul atome d'arsenic.

$E(\text{As}_{n+1})$: Energie totale du cluster d'arsenic pur.

$E(\text{Fe})$: Energie individuel d'atome de fer.

$E(\text{FeAs}_n)$: Energie totale du cluster d'arsenic dopé au fer.

Les énergies de liaisons calculées pour ces clusters d'arsenic dopés au fer sont présentées dans le tableau (4.1). La figure (4.2) montre l'évolution des valeurs de ces énergies en fonction de la taille des clusters les plus stables, nous avons constaté que l'énergie de liaison augmente avec la taille de cluster (n), ce qui implique que ces clusters peuvent gagner d'énergie d'une manière continue au cours du ce processus de croissance, on remarque que les énergies de cohésion des clusters dopés sont supérieures à celle des clusters purs de même taille, ce qui signifie que la présence de l'atome de métal de transition Fe améliore la stabilité, pour le cluster de taille $n=1$, l'énergie de cohésion est inférieure à celle d'arsenic de même taille, même que l'effet du dopage n'est pas instantané, on remarque également que les énergies augmentent rapidement de 0.455eV/atome jusqu'à 2.279eV/atome de taille $n=3$, elle décroît pour la taille $n=4$ puis augmente plus lentement pour des tailles les plus grandes, il apparaît que l'énergie de cohésion a de différence entre celle dopé et pur plus élevée pour les tailles $n=4-11$ que pour les taille assez élevée, ce qui signifie que l'atome de fer a tendance à améliorer la stabilité des cluster d'arsenic à petite taille comparativement aux cas taille élevée ($n>11$).

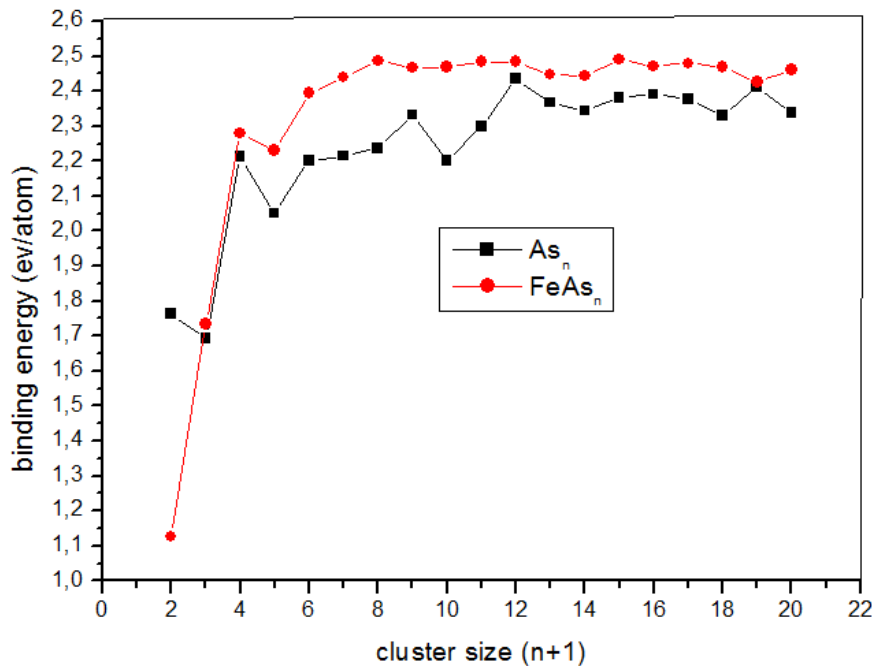


Figure 4.2 : Energie de liaison des structures les plus stables de As_n pures et dopés par un atome de Fe de taille 1 à 19.

▪ **La deuxième différence d'énergie $\Delta_2 E(n)$**

C'est une grandeur très important, elle détermine la stabilité d'un cluster de taille n par apport à ses voisin de taille n-1 et n+1. Elle est définie par l'expression suivant :

$$\Delta_2 E(\text{FeAs}_{n+1}) = E(\text{FeAs}_{n+1}) + E(\text{FeAs}_{n-1}) - 2 E(\text{FeAs}_n) \quad (4.3)$$

Les résultats de ce paramètre en fonction de taille n sont présentés dans la figure (4.3) pour les clusters d'arsenic dopés.

On constat dans la figure, l'allure de courbe présente trois pics important de taille n= 4, 14, 19 qui possèdent les grandes valeurs de la différence d'énergie d'ordre 2, impliquent les clusters les plus stables, on remarque également un pic moins important à n=20 correspond à un cluster moins stable.

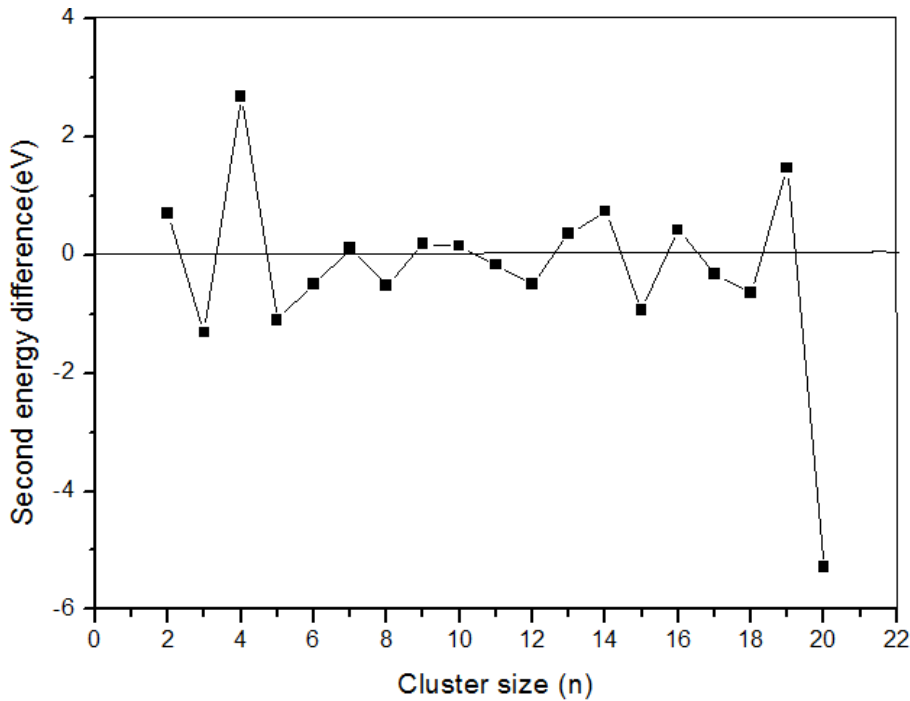


Figure 4.3 : Différence d'énergie d'ordre 2 des clusters FeAs_{n+1} en fonction de taille n=1-19.

▪ **Energie de fragmentation**

Toujours dans l'objectif d'étudier la stabilité des clusters, l'énergie de fragmentation est un paramètre très important, la figure (4.4) représente la variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille des clusters, sont données par les relations suivants :

$$E_f(\text{FeAs}_n) = E(\text{FeAs}_{n+1}) + E(\text{As}) - E(\text{FeAs}_n) \quad (4.4)$$

Où : $E(\text{As})$ est l'énergie totale de l'atome individuel.

$E_f(\text{FeAs}_n)$ Est l'énergie totale des clusters(FeAs_n).

Nous constatons d'après la figure (4.4), la courbe représente un comportement oscillatoire d'une croissance et décroissance d'un cluster à un autre en fonction de leur taille, il apparaît des pics de grandes valeurs qui réfèrent aux clusters d'une forte stabilité thermodynamique par rapport à leurs clusters voisins de taille $n=3, 5, 15, 20$ correspond aux clusters $\text{FeAs}_2, \text{FeAs}_4, \text{FeAs}_{14}, \text{FeAs}_{19}$.

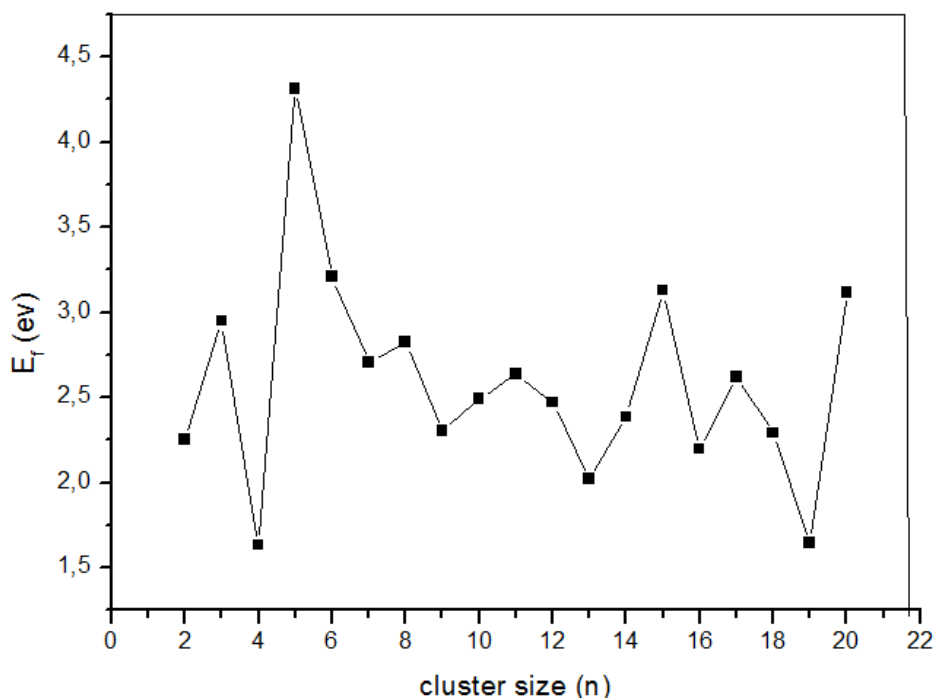


Figure 4.4 : Variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille du cluster.

4.2.3 Les propriétés électroniques des clusters d'arsenic purs As_{n+1} et dopés FeAs_n ($n= 1-19$)

▪ Energie du gap HOMO-LUMO

Le gap HOMO-LUMO (de l'anglais "Highest Occupied Molecular Orbitals" et "Lowest Unoccupied Molecular Orbitals"), signifie l'écart énergétique entre les orbitales frontières le plus haut niveau occupé (HOMO) et le plus bas niveau non occupé (LUMO) du spectre des niveaux d'énergies du cluster. C'est un paramètre très important qui caractérise la stabilité chimique des clusters. Les valeurs de l'écart énergétique HOMO-LUMO des clusters ont été calculées et rapportées dans le tableau (4.2) et représentées en fonction de la taille des clusters d'arsenic purs et d'arsenic dopé au fer sur la figure (4.5). Les clusters d'arsenic pur présentent une allure qui décroît au fur à mesure que la taille n augmente on remarque que les clusters les plus petits taille sont les plus stables par contre de plus faible réactivité avec le milieu extérieur notons que le As_4 est le plus stables par rapport aux autres clusters de petite taille.

Pour l'arsenic dopé au fer, nous avons obtenus des gaps variant de 0,4 eV et 2,46 eV, nous avons constaté d'après la figure, que généralement le gap HOMO-LUMO diminue avec

l'augmentation de taille de cluster, ce qui indique l'augmentation de la réactivité chimique avec le milieu extérieure des clusters de grandes tailles, il apparait bien clair des pics de taille=6, 10,16 possèdent les valeurs plus grand de gap HOMO-LUMO, qui impliquent à une stabilité remarquable par apport à leurs voisins, alors que de plus petit gap HOMO-LUMO est de taille n=3 indiquant un caractère fortement métallique des liaisons interatomiques.

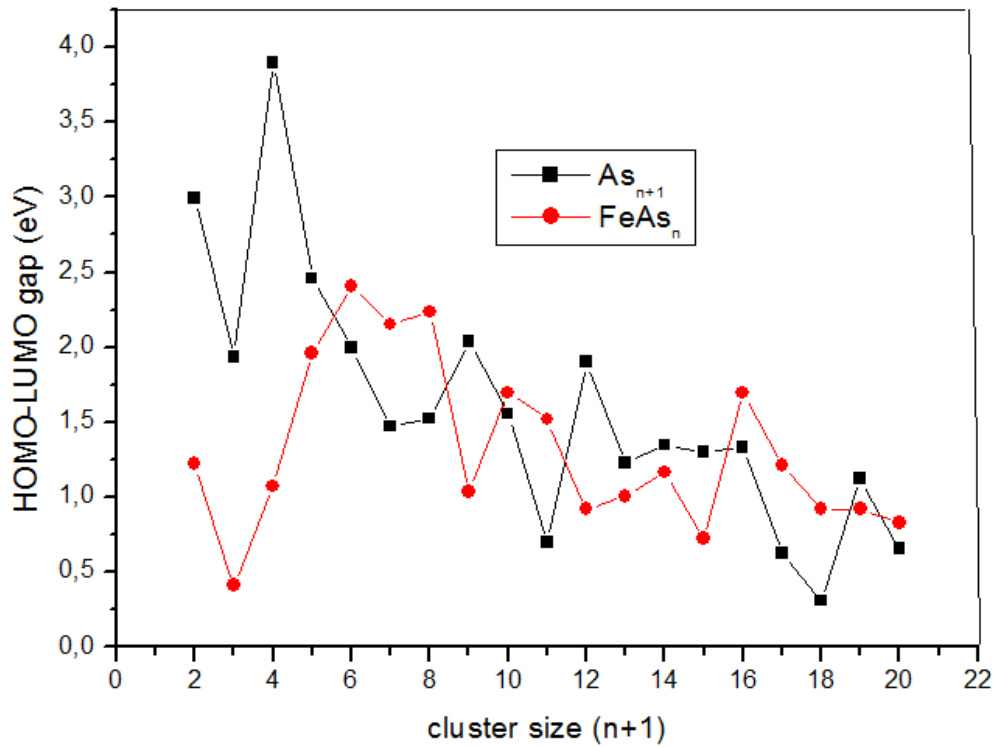


Figure 4.5 : Gap total des structures As_{n+1} et $FeAs_n$ les plus stables.

4.2.4 Les propriétés magnétiques des clusters d'arsenic dopés $FeAs_n$ (n= 1-19)

Dans cette partie de travail, on s'intéresse au propriété magnétique des clusters dopés au fer, qui sont fortement dépendantes de la taille, de la composition, de la position atomique local et de la température, cette propriété provient du courant associé au mouvement des électrons, (magnétisme orbital) donc liée au comportement des électrons de valence, en ce qui concerne les métaux de transition, les électrons responsables du magnétisme occupent des niveaux de conduction "d" qu'ils sont délocalisés , dans ce cas l'apparition du moment magnétique des clusters $FeAs_n$ est le résultat de l'introduction d'un seul atome du fer (Fe) dans la structure des clusters d'arsenic purs qui sont d'origine non magnétiques, cela est du au transfert de charges entre les orbitales s, p et d des atomes qui composent le cluster $FeAs_n$. Le moment magnétique total en fonction de la taille n est représenté dans le tableau (4.2) et illustré sur la figure (4.6), on observe que dans le cas des clusters de petit taille n=1-6 le moment magnétique oscille en alternant entre la valeur $5\mu_b$ et $4\mu_b$ par contre les clusters de grande taille varient entre les deux valeurs $4\mu_b$ et $3\mu_b$. Les clusters de taille pair n= 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 dont on observe la diminution du moment magnétique à $3\mu_b$, cela peut être expliqué par le transfert de charge entre l'atome de fer qui a de moment magnétique de $2.22\mu_b$ à

l'origine et l'atome de As, en outre la position de fer qui situe au milieu de la structure des clusters relatives en partageant plusieurs liaisons avec les atomes de As.

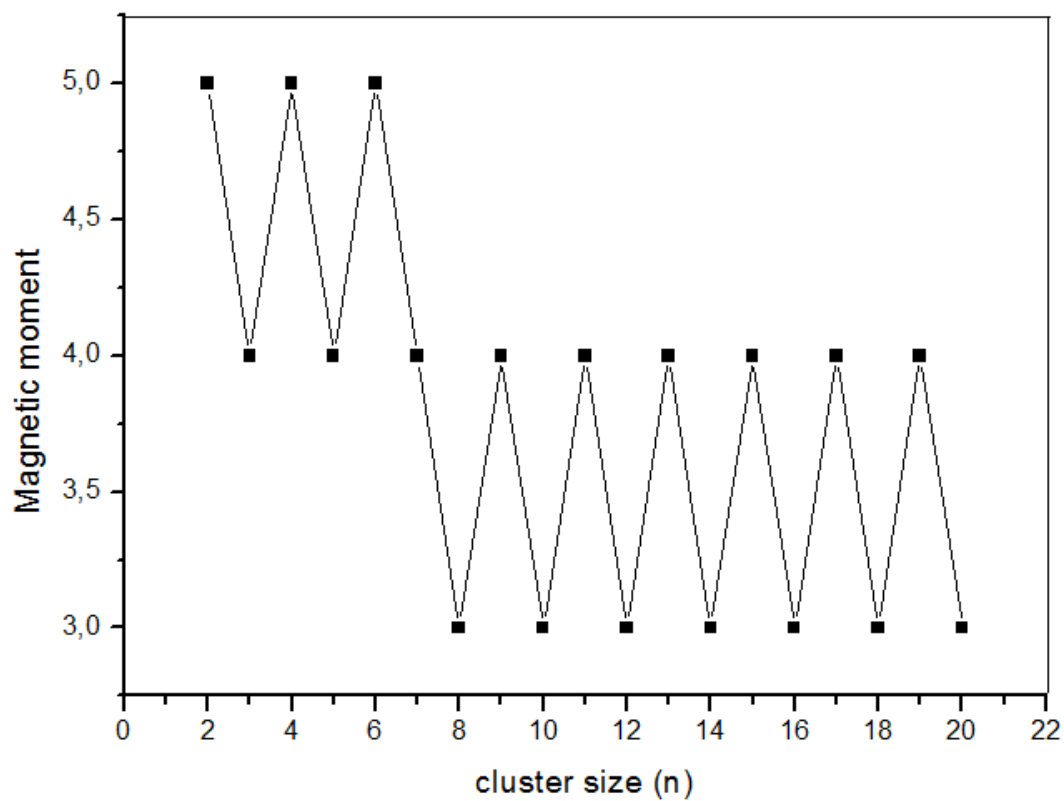


Figure 4.6 : Moment magnétique des clusters FeAS_n en fonction de taille n (n=1-19).

Conclusion Générale

Conclusion général

Au cours de ce travail nous avons réalisé l'étude des propriétés physico-chimiques des clusters d'arsenic pur et dopé par l'atome de fer de taille allant de 1 à 19 pour mettre au claire leurs comportements et les décrire dans chaque état afin de prédire leurs différentes propriétés (structurales, électroniques et magnétiques) et les structures géométriques qui font l'objectif de ce mémoire en utilisant une méthode de calculs théorique *ab initio*. Pour cela nous avons utilisé le code SIESTA basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) avec l'approximation du gradient conjugué (GGA). Ces calculs nous ont permis d'estimer les valeurs de grandeurs physiques pour les quelles on ne dispose pas de données expérimentales.

Nous avons présenté au premier lieu l'outil théorique concernant les calculs quantique de base *ab initio* dont on les a appliqué numériquement (simulation). On a eu un aperçu sur le code siesta dans le deuxième chapitre, ensuite nous avons consacré dans le troisième chapitre une description générale sur les propriétés physico-chimiques d'arsenic comme un métalloïde a des propriétés électriques intermédiaires entre celles d'un métal et d'un isolant, et le fer qui est un métal de transition. Dans le dernier chapitre nous sommes intéressés au calcul par DFT l'évolution des propriétés structurale électronique et la stabilité d'arsenic, calculer leurs énergies de cohésion, la gap HOMO-LUMO, deuxième différence d'énergie, énergie de fragmentation et déterminer leurs propriétés magnétiques.

Dans ce travail nous avons pu étudier l'influence d'augmentation de la taille des clusters d'arsenic purs, les structures de plus basses énergie obtenues sont complètement différentes de la structure du cristal massif, et nous avons constaté que les énergies de cohésion augmentent avec l'augmentation de la taille des clusters. Pour les valeurs des gaps HOMO-LUMO, elles ont tendance à diminué avec l'augmentation de la taille des clusters. Dans la partie qui suit nous avons rapporté une étude sur la stabilité et les propriétés électronique, structurale et magnétique d'arsenic dopé au fer. Nous avons montré que le dopage par l'atome de fer induit des modifications notables sur les structures géométriques des clusters As. Les résultats obtenus dans le dopage d'arsenic au fer de manière substitutionnel renseignent une amélioration de stabilité d'arsenic après l'implantation d'atome de fer. Ceci est corroboré par la croissance d'énergie de liaison en fonction de taille des clusters et la diminution de gap HOMO-LUMO de ces clusters en évolution de leurs tailles donc l'atome de métal de transition tend à renforcer la stabilité de ces clusters. En revanche le moment magnétique tend à se réduit avec l'augmentation de taille pour les tailles pair en particulier, cela est du aux transferts de charges entres les orbitales de deux atomes d'arsenic et de fer par l'hybridation entre ses orbitales atomiques s, p et d et leurs positions atomiques.

L'étude des propriétés physiques et chimiques des systèmes nanométriques reste une recherche majeure actuellement et important dans le domaine de nanotechnologie pour la diversité de leurs propriétés dans le cas pur ainsi dans le cas dopé, dans le but de développer

ces application la connaissance approfondie des propriétés des nanoparticules s'impose. C'est ce qu'est inclus dans ce modeste travail qui a apporté un appui à prouvé l'efficacité utile de la prédiction théorique des propriétés des matières à petite échelle qui ouvre la voie à un large champ d'investigation aux différentes propriétés des clusters et différents dopages assez compliqué expérimentalement .

Bibliographie

Bibliographie :

Etat de l'art :

- [1] A. K. Fan, G. H. Rosenthal, H. L. McKinzie, and A. Wold, "Preparation and properties of FeAs₂ and FeSb₂," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 5, pp. 136-143, 1972.
- [2] T. Drapela and A. Beran, "Reflected light examination of Marcasite and löllingite," *Mineralogy and Petrology*, vol. 48, pp. 269-274, 1993.
- [3] M. Brahmia, B. Bennecer, and A. Hamidani, "Pressure effect on the electronic and optical properties of the FeP₂ and FeAs₂ compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, pp. 1336-1340, 2013.
- [4] T.P. Lippa, S.-J. Xu, S.A. Lyapustina, J.M. Nilles, K.H. Bowen, Photoelectron spectroscopy Of As⁻, As₂⁻, As₃⁻, As₄⁻, and As₅⁻, *J. Chem. Phys.* 109 (24) (1998) 10727_10731.
- [5] J.A. Zimmerman, S.B.H. Bach, C.H. Watson, J.R. Eyler, Ion/molecule reactions of arsenic and phosphorus cluster ions : ionization potentials and novel reaction pathways, *J. Phys. Chem.* 95(1991) 98_104.
- [6] R.K. Yoo, B. Ruscic, J. Berkowitz, Photoionization of As₂ and As₄ : implications for V clusters, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6696_6709.
- [7] Xue Bai, Qiancheng Zhang, Aifang Gao, Jucai Yang, Arsenic clusters As_n (n = 6_16) and their anions : structures, thermochemistry, and electron affinities, *Comput. Theor. Chem.* 1009 (2013) 94_102.
- [8] Jucai Yang, Yali Kang, Xi Wang, Xue Bai, Probing the electronic structures and properties of neutral and charged arsenic sulfides (As_nS (- 1; 0; +1), n = 1-7) using Gaussian-3 theory, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 5199_5211.
- [9] K. C. Pandey, A. Erbil, G. S. Cargill, R. F. Boehme and David Vanderbilt, "Annealing of Heavily Arsenic-Doped Silicon: Electrical Deactivation and a New Defect Complex", *Phys. Rev. Lett.*, 61(11), 1282 (1988).
- [10] M. Ramamoorthy and S. T. Pantelides, "Complex Dynamical Phenomena in Heavily Arsenic Doped Silicon", *Phys. Rev. Lett.*, 76(25), 4753 (1996).
- [11] M. A. Berding and A. Sher, "Electronic quasichemical formalism: Application to arsenic deactivation in silicon", *Phys. Rev.*, B 58(7), 3853 (1998).
- [12] V. Ranki, J. Nissilä and K. Saarinen, "Formation of Vacancy-Impurity Complexes by Kinetic Processes in Highly As-Doped Si", *Phys. Rev. Lett.* 88, p. 105506 (2002).
- [13] M. Ramamoorthy, S.T. Pantelides, "Complex Dynamical Phenomena in Heavily Arsenic Doped Silicon", *Phys. Rev. Lett.* 76, p. 4753-4756 (1996).

[14] Ling Guo, Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged arsenic clusters, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9154_9162.

[15] Ling Guo, The structure and energetic of AlAsn (n = 1-15) clusters : a first-principles study, *J. Alloy. Compd.* 498 (2010) 121-129.

[16] S. Safer a, S. Mahtout a,*, K. Rezouali a, M.A. Belkhir a, F. Rabilloud b*. Properties of neutral and charged cobalt-doped arsenic CoAsn(0±1)(n = 1–15) clusters by density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry* 1090 (2016) 23–33.

Chpitre 01 :

[1] Schrödinger, *E Ann Phy.* 79,361-489, (1926).

[2]. P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871 (1964).

[3] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and Molecules*, oxford university Press, Oxford (1989).

[4]. W. Kohn, *Rev ; Mod. Phys*, 71 (1999) 12531266.

[5] Frank Jensen, *Introduction to Computatinal Chemistry* 2nd ed, Wiley (2007).

[6].D.R.Hartree, *Proc. Combridge. Philos,Soc*,24(1928).89 .

[7] Adel F. Al Alam. *Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques. Matériaux. Université Scienceset Technologies - Bordeaux I*, 2009. Français. tel-00403205.

[8] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126.

[9] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom,” *Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.

[10] Alain.Wilkin.*Etude de la fonction d'onde du fragment moleculaire central de Chlorophylle.universite du Quebec a trois-rivieres*(1984).

[11] N. W. Achcroft et N.D.Mermin (traduction par Frank Biet et Hamid Kachkhachi *physique des solides*, EDP sciences (2002).

[12] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.

[13] E. Fermi, “Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome,” *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.

[14] S. Chattergee and U. Pal, *Optical Eng.* 32 (1993) 2923. T. K. Chaudhuri, *Int. Energy Res.* 16 (1992) 481. M.T. Mohammad, *Sol. Energy Mat.* 20 (1990) 297.

-
- [15]. W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, Nov 1965. doi : 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [16] Pierre-Yves Prodhomme. Etude ab initio des alignements de bandes dans les empilements Métal-Oxyde-Semiconducteur. *Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]*. INSA de Rennes, 2008. Français.tel-00639024.
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7) :566–569, Aug 1980. doi : 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [18] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10) :5048–5079, May 1981. doi : 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [19] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23) :13244–13249, Jun 1992. Doi : 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [20] D. Porezag and M.R. Perderson, *J. Chem. Phys.* 102, 9345(1995).
- [21] J. Backer, M. Muir and J. And zelm, *J. Chem. Phys.* 102, 2063(1995).
- [22] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Phys. Rev. B*, 58(7) :3641–3661, Aug 1998.
- [23] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11) :7892–7895, Apr 1990. doi : 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [24] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953–17979, December 1994. doi : 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [25]D. R Hamman, M. Schulter, and Chiang. *Phys. Rev. Lett* 43 : 1494, (1998).
- [26] N. Troullier et J. Martins. *Phys. Rev. B* 43, 1991, 1993.
- [27]J.A. Mc Cammon and S.C. Harvey, "Dynamics ofproteins and nucleic acids", Cambridge University Press, Cambridge (1987).
- [28]. R. Fletcher and C.M. Reeves, *Comput. J*, 1, 149 (1964).
- [29] E. Leontidis, J de Pablo, M .Laso, U W. Suter, *Adv.Plym.Sci.*, 116, (1994).

Chapitre 02 :

- [1] P. Ordejon, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B*53, R 10441 (1996).
- [2] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum chem.* 65. 453 (1997).

[3] P. Ordejon, D. A. Drabold, R. M. Martin and M. P. Grumbach, Phys. Rev. B 51, 1456 (1995).

[4] P. Ordejon, Comp. Mat Science 12, 157 (1998).

[5] L. Kleinman et D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. Phvs. Rev. Lett., 48(20):1425—1428, 1982.

[6] 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).

Chapitre 03 :

[1]: F, A, Cotton; quart. Rev. Chem. Soc., 1966, 20,389.

[2]: F, R, Corey; L, F, J, Dahl; Amer. Chem. Soc. 1963, 85, 1202.

[3] L.B. Kidder, C.A. Fancher, J.M. Collins, H.W. Sarkas, D.W. Robinson, c.A. Jones", and K.H. Bowen, NANOCCLUSERS: Their Generation and Characterization in Beams and the Bulk, Department of Chemistry, Johns Hopkins University, Baltimore, MD 21218, USA.

[4] Laperche V., Bodénan F., Dictor M.C. et Baranger Ph. (2003) - Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR, 90 p., 5 fig., 10 tabl., 3 ann.

[5] Cullen, W.R. et K.J. Reimer, «Arsenic speciation in the environment», Chem. Rev., n° 89, 1989, p. 713-764.

[6] Cullen et Reimer, 1989.

[7] Boyle et Jonasson, 1973.

[8] Pierre MICHEL Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer.

Chpitre 04 :

[1] S. Safer a, S. Mahtout a,*, K. Rezouali a, M.A. Belkhir a, F. Rabilloud b*. Properties of neutral and charged cobalt-doped arsenic $\text{CoAsn}(0\pm 1)(n = 1-15)$ clusters by density functional theory. Computational and Theoretical Chemistry 1090 (2016) 23–33.

Résumé

Nous avons effectué dans ce travail de master des simulations en employant la méthode ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA) pour traiter le terme d'échange et corrélation, et les pseudo-potentiels combiné avec le code de calcul SIESTA afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters d'arsenic purs de taille allant de 1 à 19 et de mettre en évidence les effets de l'atome de fer sur les propriétés des clusters d'arsenic purs on intéresse à l'optimisation de la structure la plus stable .

Nos résultats obtenues ont montré que pour les clusters d'arsenic purs montrent une augmentation de l'énergie de liaison lorsque la taille n des clusters augmente, par contre les valeurs du gap HOMO-LUMO diminuent généralement avec l'augmentation de la taille des clusters d'arsenic purs. Pour les clusters d'arsenic dopés par le fer, l'introduction de cet atome porte des modifications remarquables. Nous avons observé l'augmentation de l'énergie de liaison et la diminution de gap HOMO-LUMO. Cela signifie l'amélioration de la stabilité de cluster FeAs_n après l'impacte d'atome de fer.

Abstract

In this thesis work, the structural, electronic and magnetic properties of neutral FeAs_n ($n=1-19$) have been systematically investigated using spin polarized density functional theory with GGA approximation to treat the term of exchange correlation, the approach combined with SIESTA package, to highlight the effects of a Iron (Fe) atom on properties of arsenic clusters.

Our results obtained showed that for pure arsenic clusters show an increase in the binding energy when the size n of the clusters increases, on the other hand the values of the HOMO-LUMO gap generally decrease with the increase in the size of the clusters. of pure arsenic. For arsenic clusters doped with iron, the introduction of this atom carries remarkable modifications, we observed the increase in the binding energy and the decrease in the HOMO-LUMO gap, this means the improvement of the FeAs_n cluster stability after iron atom impact.
