

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 des propriétés physico-chimiques des nano clusters de silicium dopés aux métaux de transitions MSi_n ($n=1$ à 9) et $M=(Ni, Pd, Pt)$

Présentée par

Mlle. REBAI Tinhinane

Soutenu le: 12/06/2022

Devant le Jury composé de:

M. MAHTOUT Sofiane	Univ. Béjaïa	Professeur	Président
M. LAHRECHE Abderrezak	Univ. Béjaïa	MCB	Examineur
M. SAFER Sofiane	Univ. Béjaïa	MCB	Encadreur

Année universitaire :2021/2022

Remerciements

Ce travail de mémoire de master a été réalisé au sein de l'Université de Bejaia, faculté des Science Exacte, avec l'équipe de physique des Matériaux.

Je remercie avant tous, Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères vont à mon encadrant Monsieur SAFER Sofiane pour ses conseils précieux, son suivi, sa disponibilité et pour la confiance qui m'a accordée tout au long de ce travail.

J'adresse mes chaleureux remerciements à mes chers parents, qui ont toujours été là pour moi, leur soutien inconditionnel et leurs encouragements m'ont toujours donné la force et la volonté de continuer et de poursuivre mon chemin. Je remercie aussi mes frères Youga et Aksil, et ma petite sœur Hiba, leur présence a été d'une grande aide. J'exprime ma reconnaissance à toute ma famille et je leur dédie ce modeste travail.

Je désire aussi remercier tous mes amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche. Et un grand merci à toutes les personnes qui ont participé dans la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Merci à tous.

Table des matières :

Introduction générale.....	1
Chapitre I : le cadre théorique.....	16
1.1 Equation de Schrödinger.....	16
1.2 Approximation de Born-oppenheimer (BOA).....	17
1.3 Approximation de Hartree.....	18
1.4 Approximation de Hartree-fock.....	19
1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
1.5.1 Théorèmes de hohenberg et Kohn.....	21
1.5.2 Le premier théorème.....	21
1.5.3 Le deuxième théorème.....	21
1.6 Equation de Kohn Sham.....	22
1.7 Approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation.....	24
1.7.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	24
1.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	24
1.8 Les pseudo-potentiels.....	25
1.8.1 Le pseudo-potentiel ab initio (à norme conservée).....	25
1.9 Les méthodes de relaxations.....	26
1.9.1 Méthode du gradient conjugué.....	26
1.9.2 Méthode de recuit simulé.....	27

Chapitre II : Description du code de calcul SIESTA

Introduction.....	29
2.1 Définition du code SIESTA.....	29
2.2 Caractéristique du code SIESTA.....	30
2.3 L'utilisation de ce programme.....	30
2.4 Exécution du code SIESTA.....	31
2.5 Fichiers d'extension.....	31
2.6 Fichiers de données d'entrées.....	32
2.7 Les étiquettes obligatoires.....	32
2.8 Les paramètres utilisés dans la relaxation avec le gradient conjugué.....	33

Chapitre III : Description des propriétés physico-chimiques des clusters de Silicium purs et dopés de taille allant de 1 à 9 atomes.

3. Propriétés structurales des clusters de silicium Si_{n+1} ($n=1-9$).....	36
3.1 Structures des isomères purs Si_{n+1} les plus stables	36
3.2 Structures des isomères purs Si_{n+1} les plus stables dopés par (Ni).....	44
3.3 Description des structures de cluster du Silicium dopé par Nickel.....	44
3.4 Structure des isomères purs Si_{n+1} les plus stables dopés par le palladium (Pd).....	44
3.5 Description des structures de cluster du Silicium dopé par Palladium.....	47
3.6 Structure des isomères purs Si_{n+1} les plus stables dopés par le platine (Pt).....	47

3.7 Description des structures de cluster du Silicium dopé par Platine.....	50
4. Etude des propriétés électroniques des clusters de Silicium purs et dopé par les éléments de transitions	50
4.1 Énergie de cohésion.....	50
4.2 Gap HOMO-LUMO.....	52
4.3 Potentiel d'ionisation vertical (VIP).....	53
4.4 Affinité électronique verticale (VEA).....	54
4.5 Dureté chimique.....	56
4.6 Le moment magnétique.....	57
Conclusion générale.....	60
Références Bibliographique.....	62

Liste des tableaux :

- **Tableau 1:** les propriétés physiques et chimiques du silicium
- **Tableau 3.1:** Groupe de symétrie, énergie de cohésion par atome Eb (eV/atome), gap HOMO-LUMO (ΔE) (eV), potentiel d'ionisation verticale VIP (eV), affinité électronique verticale VEA (eV), dureté chimique η (eV) pour les clusters Si_{n+1} (n=1-9)
- **Tableau 3.2:** Groupe de symétrie, énergie de cohésion par atome Eb (eV/atome), gap HOMO-LUMO (ΔE) (eV), potentiel d'ionisation verticale VIP (eV), affinité électronique verticale VEA (eV), et le moment magnétique des cluster $NiSi_n$ (n=1-9).
- **Tableau 3.3:** Groupe de symétrie, énergie de cohésion par atome Eb (eV/atome), gap HOMO-LUMO (ΔE) (eV), potentiel d'ionisation verticale VIP (eV), affinité électronique verticale VEA (eV), et le moment magnétique des cluster $PdSi_n$ (n=1-9).
- **Tableau 3.4:** Groupe de symétrie, énergie de cohésion par atome Eb (eV/atome), gap HOMO-LUMO (ΔE) (eV), potentiel d'ionisation verticale VIP (eV), affinité électronique verticale VEA (eV), et le moment magnétique des cluster $PtSi_n$ (n=1-9).

Liste des figures :

- Figure 1.1 : Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamental électronique et géométrique d'un système d'atomes.
- Figure 1.2 : Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie
- Fig3. 1: La structure la plus stable de Si_2
- Fig3. 2: La structure la plus stable de Si_3
- Fig3. 3: La structure la plus stable de Si_4
- Fig3. 4: La structure la plus stable de Si_5
- Fig3. 5: La structure la plus stable de Si_6
- Fig3. 6: La structure la plus stable de Si_7
- Fig3. 7: La structure la plus stable de Si_8
- Fig3. 8: La structure la plus stable de Si_9
- Fig3. 9: La structure la plus stable de Si_{10}
- Fig3. 10: Structures des clusters du Silicium dopé par Nickel.
- Fig3. 11: Structures des clusters du Silicium dopé par le Palladium.
- Fig3. 12: Structures des clusters du Silicium dopé par le Platine.
- Fig3. 13 : Energie de cohésion par atome des clusters du Silicium pur Si_n , et dopé NiSi_n , PdSi_n et PtSi_n , en fonction de la taille du cluster.
- Fig3. 14 : L'évolution du gap HOMO - LUMO en fonction de la taille n des clusters Si_{n+1} et NiSi_n , PdSi_n et PtSi_n .
- Fig3. 15 : Potentiel d'ionisation vertical des clusters Si_n et NiSi_n , PdSi_n et PtSi_n en fonction de la taille des clusters.
- Fig3. 16 : Affinité électronique vertical des clusters Si_n et NiSi_n , PdSi_n et PtSi_n en fonction de la taille des clusters.
- Fig3. 17 : Dureté chimique des clusters Si_n et NiSi_n , PdSi_n et PtSi_n en fonction de la taille des clusters.
- Fig3. 18 : Moment magnétique des clusters NiSi_n , PdSi_n et PtSi_n en fonction de leurs la taille.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis que l'Homme a commencé à fabriquer, il a toujours utilisé de grosses choses (bois, pierres...etc.) ou de la matière première. Mais au fur et à mesure du développement dans le domaine de la technologie industriel et en abordant de nouvelles théories, il a pensé pour quoi ne pas approfondir dans ce domaine jusqu'à arriver à la manipulation et à la maîtrise des arrangements entre molécules et atomes, de telle sorte à obtenir des systèmes infiniment petit à l'échelle nanométrique. C'est de ce principe là que s'est apparu la nouvelle technologie appelée « Nanotechnologie ».

La nanotechnologie est une technologie de point qui consiste en l'étude de substance et de processus sur l'échelle atomique et moléculaire. Cette nanoscience a été la première dans son genre qui a pu non seulement d'analyser des systèmes matériels à l'échelle nanométrique, mais aussi de créer de nouveaux matériaux, produits et substances qu'on regroupe sous le nom de nanomatériaux. L'enjeu de ces nanosciences c'est en fait de comprendre les phénomènes nanos au profit des nanotechnologies.

Un nanomètre qui désigne un milliardième du mètre, ce qui est de l'ordre de grandeur de la distance entre deux atomes, c'est-à-dire on parle sur des dimensions dix mille fois inférieure à l'épaisseur d'un cheveu humain ou cent fois plus petite qu'un virus. Cette nouvelle science a changé radicalement la méthode et la manière avec laquelle le monde atomique et moléculaire est étudié.

Avec la découverte du microscope à effet tunnel (STM), puis celui à force atomique (AFM), le nano-monde s'ouvre réellement aux chercheurs. Grâce à l'extrême précision de leurs outils. Et c'est de là que la conception, la fabrication et la manipulation de matériaux, objets et machines de dimensions nanométriques s'est démarré.

Les nanomatériaux et les nano-objets manufacturés représentent un domaine de recherche scientifique et industriel trop actif, ils sont une réalité économique fortement présente aujourd'hui. Et la concentration excessive mis sur ce domaine ces derniers temps est dû au fait de la taille extrêmement petite de ces nanomatériaux qui les rend pas obéissant aux lois de la physique classique, c'est-à-dire, leurs propriétés physico-chimiques diffèrent par rapport aux propriétés des objets de plus grand échelle comme les massifs, ce qui contribue à renforcer les performances de ces produits et matériaux industriels.

Dans l'industrie nano-technologique, il existe deux approches bien distinctes :

L'approche descendante (Top Down), qui consiste à réduire la taille de l'objet et à le minimiser, elle s'agit donc de fabriquer des nano-objets en réduisant la taille d'un objet existant, jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique, cette approche conserve les propriétés de l'objet initial. Cette méthode est particulièrement utilisée dans le domaine de l'électronique (la fabrication des microprocesseurs).

L'approche ascendante (Bottom Up), qui consiste à construire les nano-objets atome par atome. Pour le faire on dispose d'instruments comme le microscope à effet tunnel qui est capable non seulement de distinguer les atomes d'une surface, mais aussi de les déplacer.

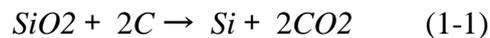
Grace à la nanotechnologie, les recherches dans nombreux domaines évoluent, c'est un secteur stratégique et compétitif qui doit beaucoup pour l'humanité, non seulement dans le domaine de la médecine et de la biologie mais aussi en ce qui concerne les matériaux et la chimie, l'informatique et la communication, l'énergie et l'environnement. Mais tout comme pour d'autres secteurs industriels, il convient de s'interroger sur la fabrication de ces nouveaux produits en termes d'effets potentiels de toxicité et d'écotoxicité, afin d'en mesurer et d'en contrôler les conséquences tant sociétales qu'environnementales et sanitaires.

Propriétés du silicium

Le silicium est l'élément chimique du numéro atomique 14 et du symbole (Si), c'est l'élément le plus présent dans la croûte terrestre après l'oxygène, près de 28% de la croûte terrestre est composé de ce dernier. Il possède 23 isotopes connus, mais il existe que trois isotopes naturels et stables sont : ^{28}Si (le plus abondant avec environ 92%), ^{29}Si (avec environ 4 %) et ^{30}Si (avec environ 3 %). Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect de 1.1 (eV), il est insoluble dans l'eau (sauf à très haute température). Il a à l'état massif une structure de type « diamant », forme dérivée de la structure cubique faces centrées (CFC), avec un paramètre de maille de (0, 5430710 nm).

Le silicium n'existe pas naturellement à l'état libre sur terre, mais il se trouve généralement sous forme d'oxydes, comme la silice qui est la forme naturelle du dioxyde de silicium, ou sous forme de silicate qui est un sel combinant le dioxyde de silicium à d'autres oxydes métalliques, autrement dit sont des minéraux ayant un motif élémentaire tétraédrique

comportant un atome de silicium (Si) au centre et des atomes d'oxygène (O) aux quatre sommets. On prend l'exemple du « quartz », cet oxyde très dur et très résistant, qui est présent pratiquement partout, dans les roches sédimentaires, roches métamorphiques, roches magmatiques et puis surtout dans le sable. Le silicium est extrait de son oxyde par des procédés métallurgiques, par exemple il peut être isolé avec un simple traitement du silicate, SiO₂, dans un four électrique suivant la réaction suivante :



Et c'est son niveau de pureté qui dépend de son utilisation finale.

A titre d'exemple en horlogerie, pour faire des montres à quartz on travaille sur les propriétés « piézoélectriques », c'est de transformer l'énergie mécanique en énergie électrique. Aussi le silicium est présent dans beaucoup de matériaux qui nous entourent : tous ce qui verres, céramiques, ciments...etc.

Mais les propriétés semi-conductrices du silicium le font aujourd'hui parmi les plus importants matériaux dans l'industrie des semi-conducteurs, C'est actuellement l'un des éléments essentiels pour l'électronique, il est le matériau le plus fréquemment utilisé dans la fabrication des cellules photovoltaïques, microprocesseurs, transistors, cellules de mémoires et les circuits intégrés 'puces'...etc, ainsi que la silice amorphe est actuellement étudiée pour ses utilités en nanotechnologie[1]. C'est pour cette raison que l'étude de la structure et des propriétés physico-chimiques des agrégats (clusters) de silicium est un secteur de recherche extrêmement actif aujourd'hui[2], puisque en arrivant à déterminer la géométrie du cluster, on peut arriver à calculer les différents paramètres comme son énergie de liaison et celle d'ionisation et le gap qui est la différence d'énergie entre le plus haut niveau occupé, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), et le plus bas niveau inoccupé LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Mais les méthodes expérimentales peuvent rarement déterminer directement la structure des nano-clusters de silicium, par conséquent on fait souvent appelle à des méthodes théoriques qui consistent à déterminer par des calculs numériques les structures les plus stable de ces derniers, puis les propriétés physico-chimiques associées à ces structures. Jusqu'aujourd'hui, seules les géométries des clusters de silicium moins de 9 atomes sont bien identifiés que ce soit théoriquement ou expérimentalement [3-4]. Et, pour des clusters de taille supérieure à 10 atomes, se sont les

tentatives expérimentales [5-6] et théoriques [7-8] pour déterminer les structures de plus basses énergies. Et dans l'approche théorique, on utilise généralement les méthodes ab initio qui sont très coûteuses. Ces méthodes sont basées sur des codes de calculs, on cite comme un exemple celui de SIESTA. Mais la détermination des structures les plus stables des agrégats plus gros reste toujours un sujet ouvert malgré de très nombreuses études qui sont faites et publiées [9-10-11-12].

Propriétés physico-chimiques du Silicium

Classification	Semi-conducteur
Etat standard	Solide
Température de fusion (k)	1410 (C°)
température d'ébullition (k)	2355 (C°)
Electronégativité Pauling	1.8
Configuration électronique	[Ne] $S^2 3p^2$
Conductivité électrique	$2.52 \cdot 10^{-4} \text{ S. } m^{-1}$
Conductivité thermique	$148 \text{ W } m^{-1}k^{-1}$
Cristallisation structure	Cubique
Rayon atomique Van der waals	0.132 nm
Rayon ionique	0.271 (-4) nm 0.041 (+4)
Dureté	6.50
Couleur	gris foncé avec une teinte bleutée
Masse atomique relative	28.0855 Uam
Masse volumique	$2.33 \text{ g. } cm^{-3}$
Volume molaire	$12.06 \cdot 10^{-6} m^3 \text{ Mol}^{-1}$
Bande interdite à 300 (k)	1.12 eV
Energie de fusion	$50.55 \text{ KJ. } Mol^{-1}$
Energie de vaporisation	$384.22 \text{ KJ. } Mol^{-1}$

Tab 1. Les propriétés physiques et chimiques du silicium

Dans le but d'amélioration des propriétés électronique et physico-chimiques des agrégats de silicium, les physiciens ont porté leur attention ces dernières années sur le dopage de ces derniers par les métaux de transitions dans la plus part des études.

Les métaux de transition

Selon la définition donnée par UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée), le métal de transition est un élément dans sa forme neutre possède une sous couche 'd' partiellement remplie, ou bien c'est l'élément qui peut former un cation dont sa sous couche 'd' est partiellement remplie. C'est-à-dire que le métal de transition doit avoir un nombre d'électrons inférieure à dix dans ces orbitales 'd'. Les métaux de transition ont une large application industrielle dans pas mal de domaine, comme l'industrie mécanique, électrique et électronique.

Dans notre travail, on a choisi de doper le silicium qui est un semi conducteur, par trois éléments de transition: le nickel (Ni^{28}), le palladium (Pd^{46}) et le platine (Pt^{78}).

Le nickel (Ni^{28})

Le nickel est l'élément chimique de numéro atomique 28 et de symbole (Ni). Il fait partie de la famille des métaux de transition, il est placé dans le groupe dix du tableau périodique. C'est le cinquième élément chimique le plus abondant sur terre c'est l'élément qui est toujours impeccable et jamais oxydable. Il est utilisé dans plusieurs secteurs, d'une façon générale dans l'ingénierie de construction ce qui nous permet de le trouver dans des centaines de milliers de produits quotidiens. Mais le plus important c'est qu'il est l'élément le plus célèbre utilisé dans la fabrication des pièces de monnaie.

Le platine (Pt^{78})

Le platine est métal gris blanc de la famille des métaux de transition son symbole est le (Pt), et son numéro atomique est 78. Cet élément chimique est réputé et apprécié pour sa malléabilité ainsi que sa ductilité, c'est-à-dire sa capacité d'être travailler. Il résiste à la corrosion et à l'oxydation à haute température. Il possède un point de fusion très élevé vers 17168.2 degrés. Le platine est utilisé dans la bijouterie, l'automobile et la dentisterie...etc.

Le palladium (Pd^{46})

Le palladium est un métal blanc argenté doux qui est rare, c'est un élément chimique du numéro atomique 46 de symbole (Pd), il fait partie du groupe du platine, ils ont des propriétés chimiques similaires, sauf que le palladium possède le point de fusion le plus bas des métaux du groupe du platine, il est doux et ductile lorsqu'il est recuit, mais concernant sa résistance et sa dureté sont considérablement accrues lorsque il est travaillé à froid. Il dissout lentement dans l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique concentré, mais il dissout facilement à température ambiante dans l'eau régale. Il est utilisé en électronique, dentisterie, médecine...etc.

Le but de notre travail c'est d'étudier les propriétés physico-chimiques des clusters de silicium (Si) dopé par des métaux de transitions, et d'arriver à déterminer la géométrie et la structure de ces derniers. Puisque la physique est vue traditionnellement comme étant composée de deux domaines distincts qui sont l'expérimentation et la théorie, donc pour le faire les physiciens optent l'une de ces deux méthodes. Mais le problème qui se pose avec l'expérimentation c'est qu'elle est très coûteuse et difficile à réaliser, c'est pour cela les physiciens préfèrent souvent diriger vers la deuxième méthode qui est la théorique, et c'est ce qu'on a choisi nous aussi dans ce travail.

D'un point de vue théorique, l'étude des propriétés physico-chimiques des clusters et la détermination de leurs structures revient à résoudre des problèmes quantiques composés de N électrons et N noyaux interagissant, c'est ce qu'on appelle des problèmes quantiques à N -corps. Pour réaliser ce travail, il existe plusieurs méthodes de calculs qui utilisent la mécanique quantique et la physique de la matière condensée, parmi eux on trouve la méthode basée sur le calcul ab-initio qui utilise de son tour la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est implémenté dans le code de calcul SIESTA.

Notre travail est composé de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion. Dans le premier chapitre on a décrit le cadre théorique du traitement quantique conduisant à la résolution de différentes approximations de l'équation de Schrödinger, en appliquant le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT) et les principes de la méthode ab initio. Dans le deuxième chapitre on a donné un aperçu sur le code de calcul SIESTA. Le troisième chapitre on l'a consacré à la discussion des résultats et des interprétations qui nous ont déterminées les propriétés physico-chimiques des clusters et leurs structures.

Chapitre I : le cadre théorique

Chapitre 1 : cadre théorique

1.1 Equation de Schrödinger

L'étude des propriétés de la structure électronique d'un système quantique donné nécessite en premier lieu la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, introduite en 1925 [13] qui est l'équation fondamentale décrivant un système à N noyaux et N électrons. Donc c'est d'essayer en quelque sorte de résoudre un problème à N-corps, en prenant en compte les interactions des particules les unes par rapport aux autres. Mais pour le faire il faut d'abord connaître l'expression de l'Hamiltonien du système qui est inclus dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

- ◆ E : énergie totale du système (valeurs propres).
- ◆ Ψ : fonction d'onde du système.
- ◆ H : Hamiltonien du système qui a pour expression.

$$H = T_e(\vec{r}) + T_n(\vec{R}) + V_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{nn}(\vec{R}) \quad (1-2)$$

- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.
- T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- V_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- V_{en} : terme d'interaction électron-noyau.
- V_{nn} : terme d'interaction noyau-noyau.

Tels que :

$$T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i}$$

$$T_n = - \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2 \nabla_\alpha^2}{2M_\alpha}$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$V_{en} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{-Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|}$$

$$V_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

- m_i : la masse de l'électron i
- M_α : la masse de noyau α
- Z_α, Z_β : les numéros atomiques associés aux noyaux α et β respectivement.
- (r_i, r_j) et (R_α, R_β) : sont respectivement les vecteurs positions électronique et nucléaires servant à la localisation de chacun des électrons " i, j " et des noyaux " α, β " du système.

Et ces indices sont ainsi adoptés de manière à distinguer les grandeurs électroniques des grandeurs nucléaires.

La résolution de l'équation de Schrödinger sous cette forme c'est une tâche quasiment impossible à faire. Jusqu'à présent, en théorie de la matière condensée, il y a aucun moyen pour résoudre ce problème avec une méthode analytique exacte. La seule voie que les physiciens ont opté depuis la naissance de la théorie quantique jusqu'au aujourd'hui, c'est bien que l'utilisation des approximations qui permet de prendre les termes qu'on ne peut pas résoudre analytiquement dans l'hamiltonien du système de façon la plus simple possible. La plus part des approximations utilisées, on va les citer dans ce qui suit.

1.1 Approximation de Born-oppenheimer (BOA)

Cette approximation introduite en 1927 par les physiciens Born et Oppenheimer [14], consiste à négliger le mouvement des noyaux devant celui des électrons, c'est-à-dire le noyau est figé. Cette approximation est basée sur le fait que les noyaux sont plus de 1800 fois plus lourds que les électrons, par conséquent on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Ceci nous permet de considérer un hamiltonien électronique dans lequel les positions des noyaux sont traitées comme des paramètres et non pas comme des variables de problème. Donc on peut réécrire l'équation (1-2) sous forme plus réduite, avec seulement les termes : Energie cinétique des électrons (T_e), l'interaction électron-électron (V_{ee}) et l'interaction externe électron-noyaux (V_{ext}).

$$H = T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1-3)$$

Cette approximation est adoptée comme un premier niveau d'approche des problèmes à N-corps, elle est considérée comme une première clef pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Mais la difficulté principale qui se pose dans la résolution de problème électronique de Born Oppenheimer réside au terme d'interaction électron-électron qui rend le problème irrésolu.

1.2 Approximation de Hartree

En 1928, le physicien Hartree a proposé une méthode d'approximation [15], qui a porté son Nom par la suite, elle consiste à négliger les interactions coulombiennes qui existe entre les électrons, c'est-à-dire de mettre le terme d'interaction électron-électron (V_{ee}) égale à zéro dans l'Hamiltonien du système, ce qui devrait nous aboutir à un Hamiltonien qui décrit le système en une particule, ce qui veut dire que l'hamiltonien total ça va être la somme sur chaque électron seul. La fonction d'onde électronique du système est décrite par le produit de toutes les fonctions mono-électroniques:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \prod_i^N \phi_i(r_i) \quad (1-4)$$

La résolution d'un tel problème porte le nom de méthode de champ auto-cohérent, c'est à dire il faut partir d'une estimation initiale du potentiel effectif, puis faire un cycle d'itérations jusqu'à ce que une certaine précision requise soit atteinte. L'équation de Schrödinger est composée du terme d'énergie cinétique électronique, le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{en}) et le potentiel d'interaction électron-électron dit de Hartree (V_H). La somme est regroupée sous le nom d'un potentiel effectif :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{en} + V_H \right] \phi(r) = E_i \phi_i(r_i) \quad (1-5)$$

Avec :

$$V_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr \quad (1-6)$$

Et la densité de charge $\rho(r)$ est donnée par la relation :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (1-7)$$

En fait, l'approximation la plus triviale que l'on puisse faire pour résoudre un problème à N-corps, est de considérer un système d'électron sans interaction. On sait que les électrons sont des particules indiscernables, identiques, c'est-à-dire il n'y a aucun moyen qui nous permet de distinguer l'un d'un autre, et ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli, mais en appliquant cette approximation, on ignore l'indiscernabilité de ces derniers.

Bien que cette approche sans une grande utilité pratique, elle permet néanmoins de faire un pas en avant vers la résolution de l'équation de Schrödinger, et elle donne aussi des résultats très satisfaisants dans de nombreux système physiques (comme la théorie de bandes).

1.3 Approximation de Hartree-fock

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree est en contradiction avec le principe d'exclusion de Pauli [16], pour résoudre le problème de l'indiscernabilité des électrons qui se pose dans cette approche de Hartree, ils ont proposé une forme mathématique très connu. Vu que les électrons se sont des fermions, donc ils possèdent une fonction d'onde antisymétrique et un spin demi entier, ce qui fait que la fonction d'onde de Hartree peut être écrite sous forme d'un déterminant, car le déterminant est mathématiquement antisymétrique. C'est ce qu'on appelle le déterminant de Slater.

$$\Psi(r_1 \sigma_1 \dots \dots, r_N \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{(N!)}} = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1 \sigma_1) \psi_1(r_2 \sigma_2) & \dots \dots \dots & \psi_N(r_N \sigma_N) \\ \psi_2(r_1 \sigma_1) \psi_2(r_2 \sigma_2) & \dots \dots \dots & \psi_2(r_N \sigma_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(r_1 \sigma_1) \psi_N(r_2 \sigma_2) & \dots \dots \dots & \psi_N(r_N \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (1-8)$$

Avec :

- $\frac{1}{\sqrt{(N!)}}$: le facteur de normalisation.

- r_i : variable d'espace d'un électron (i) avec ($i = 1 \dots N$)
- σ_i : variable de spin d'un électron (i)

Donc les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_i\right] \phi(r) + V_{ext} \phi(r) = E_i \phi_i(r_i) \quad (1-9)$$

Avec (V_{ext}) est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock est défini comme suit :

$$V_{ext} \phi_i(r) = \sum_{i \neq j}^N \int dr' \frac{\phi_j^*(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}) \quad (1-10)$$

Effectivement, cette méthode prend en compte l'impact de la densité électronique dans le terme de Hartree ainsi que le principe d'exclusion de Pauli à travers la forme du déterminant de Slater pour les fermions, mais elle oublie toutes les autres contributions de type corrélations associées aux systèmes à plusieurs corps interagissant. Pour inclure un minimum de corrélations, il faut passer à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

C'est une méthode de calcul quantique qui permet l'étude de la structure électronique. Son principe est de reformuler un problème quantique à N-corps en un problème mono-corps en prenant en considération toutes les interactions dans le système. Elle a été développée par Hohenberg et Kohn, en 1964 [17], qui ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel, autrement dit toutes les propriétés exactes de l'état fondamentale du système sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Et par la suite il y avait Kohn et Sham [18] en 1965, qui ont proposé un ensemble d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock qui peuvent nous permettre d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

1.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

1.4.2 Le premier théorème

Ce théorème consiste qu'à chaque potentiel externe correspond une densité de charge unique [19], c'est-à-dire, on peut déterminer l'énergie ainsi que toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental, en connaissant la densité électronique $\rho(r)$ en chaque point r , (E est une fonctionnelle de $\rho(r)$ qui est représentée par $E[\rho(r)]$). Et on justifie la possibilité d'utiliser la densité électronique à la place de la fonction d'onde comme suit : le fait que chaque système poly-électronique ne peut avoir qu'une seule et unique potentiel externe, donc la résolution de son équation de Schrödinger ne conduisant qu'à une seule et unique fonction d'onde, donc qu'à une seule et unique densité électronique, qui contient beaucoup plus d'information sur le système traité que sa fonction d'onde.

$$E = E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle \quad (1-11)$$

La plus importante densité de charge à déterminer, c'est celle qui correspond à l'état fondamental qui est déterminé à partir du principe variationnel. Et c'est ce que nous conduit au deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

1.4.3 Le deuxième théorème

Ce deuxième théorème stipule que l'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle de la densité, donc elle obéit au principe variationnel, qui sert à optimiser les fonctions d'ondes. On peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système. Et la valeur qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental [20-21].

$$E(\rho_0) = E_{min} \quad (1-12)$$

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

1.5 Equation de Kohn Sham

La méthode de Kohn Sham est basée sur le principe de remplacer le système de particules réelles en interaction par un système équivalent à particules indépendantes, c'est la seule manière que Kohn et Sham ont trouvé pour calculer la densité de l'état fondamental [22]. Donc ils ont choisi une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif V_{eff} et on obtient une nouvelle densité électronique. Et dès que le potentiel effectif V_{eff} ne varie plus, on atteint la convergence.

Les théories quantiques Hartree-Fock et Kohn-Sham conduisent toutes les deux à un système d'équations mono-électroniques à résoudre, mais ce qui diffère c'est que le formalisme de Kohn-Sham permet aussi de prendre en considération une partie de la corrélation électronique.

$$E_{ks}(\rho) = T_{ks}(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + V_{eff}(\rho) \quad (1-13)$$

- T_{ks} : L'énergie cinétique
- E_H : L'énergie de Hartree

Tel que :

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1-14)$$

- E_{XC} : C'est la fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange et corrélation.

$$E_{XC}[\rho(r)] = \frac{\partial E_x[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1-15)$$

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right] |\phi_i(r)\rangle = E_i |\phi_i(r)\rangle \quad (1-16)$$

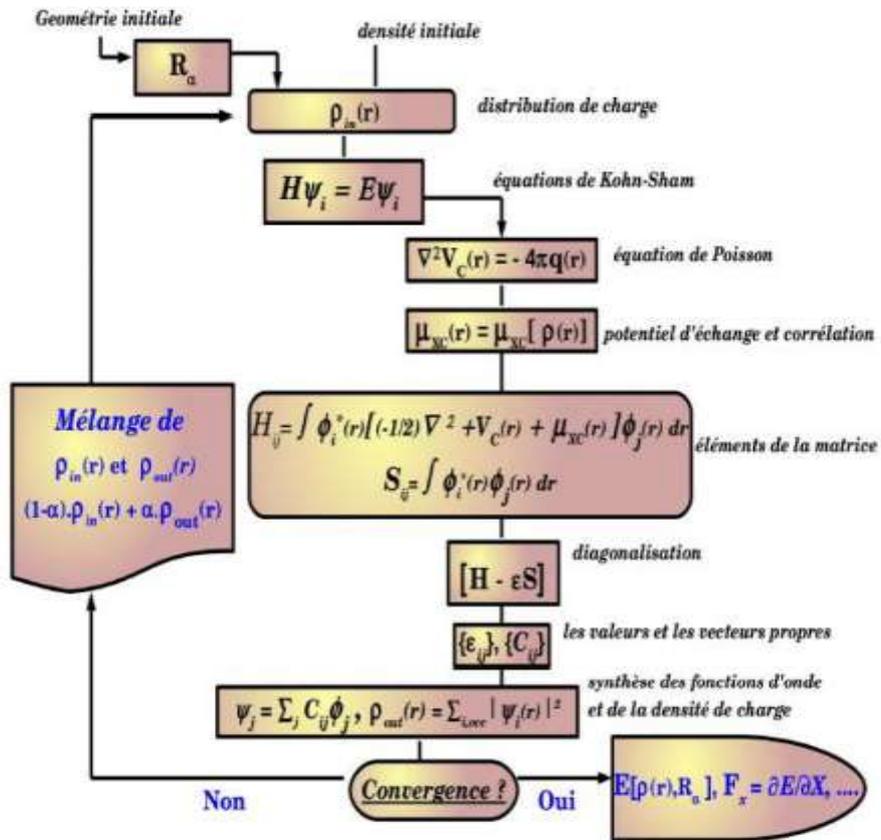


Figure 1.1: Procédure auto-cohérente de la résolution des équations de Kohn-Sham [23].

1.6 Approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation

Malgré l'utilité du terme échange-corrélation (E_{XC}) dans les équations de Kohn Sham, mais il pose comme même un problème dans la résolution de ces dernières vu que sa complexité, donc il faut en quelque sorte l'approximer afin d'enlever cette complexité. Et pour le faire Kohn et Sham ont proposé deux approximations. La première c'était la (LDA) (Local Density Approxiamtion) et la deuxième c'était la (GGA) (Generalized Gradient Approximation).

1.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, Kohn et Sham proposent l'approximation de la densité locale (LDA), mais elle s'est développée vers les années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [23], elle est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. Et elle est appliquée pour des systèmes manifestant de très faibles variations de leurs densités, puisqu'elle traite un système non-homogène comme étant localement homogène. Donc le terme d'échange-corrélation prend la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) E_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr \quad (1-17)$$

Et on parle sur la (LSDA) (local spin density approximation), lorsqu'on prend en considération la densité du spin, c'est-à-dire, la densité du spin up $\rho^{up}(r)$ et la densité du spin down $\rho^{down}(r)$. Donc le terme d'échange-corrélation prend dans ce cas la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^{up}(r), \rho^{down}(r)] = \int E_{xc}^{hom}[\rho^{up}(r), \rho^{down}(r)] \rho(r) dr \quad (1-18)$$

1.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Appelées aussi des méthodes non locales, elle consiste à prendre en compte l'inhomogénéité de la densité à travers un gradient de densité. C'est-à-dire l'énergie s'exprime en fonction de la densité électronique et de son gradient [24-25].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho(\mathbf{r}) \nabla_{\rho(\mathbf{r})}] d\mathbf{r} \quad (1-19)$$

Avec :

- $[\rho(\mathbf{r}) \nabla_{\rho(\mathbf{r})}]$: la fonction d'échange-corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient

1.7 Les pseudo-potentiels

Cette méthode des pseudo-potentiels consiste à remplacer le fort potentiel atomique qui présente l'interaction des électrons de valences avec l'ensemble noyau et électrons du cœur, noté par (V_{ext}) dans l'Hamiltonien du système, par un pseudo-potentiel moins attractif [26], dans le but de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème.

Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels, on cite les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman [27]. Les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [28] et les pseudo-potentiels espace dual Gaussian introduits par Goedecker [29].

1.8.1 Le pseudo-potentiel ab initio (à norme conservée)

On parle sur un pseudo-potentiel à norme conservée lorsque la fonction d'onde réelle est remplacée par une pseudo-fonction d'onde qui reproduit correctement les propriétés des états de valence. Et le pseudo-potentiel à norme conservée vérifie habituellement les conditions suivantes :

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

$$\varepsilon_{ln}^{PS} = \varepsilon_{ln}^{AE}$$

2. Au-delà de rayon de coupure (r_c), les pseudo-fonctions d'onde sont égales aux foction d'onde réelles :

$$\chi_{ln}^{PS}(r) = \chi_{ln}^{AE}(r) \quad \text{pour } r > r_c$$

3. La pseudo-fonction ne possède pas de nœuds qui posent des problèmes techniques dans les calculs.
4. La conservation de la norme pour chaque état de valence.

$$\int_0^{r_c} |\chi_{ln}^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\chi_{ln}^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (1-20)$$

1.9 Les méthodes de relaxations

1.9.1 Méthode du gradient conjugué

La méthode du gradient conjugué est basée au premier lieu sur la méthode de steepest descent, qui suit la ligne de la plus grande pente. Elle consiste à minimiser l'énergie totale en déterminant la fonction d'onde (ψ_i). Elle est décrite comme étant un parcours dans un paysage montagneux (surface d'énergie) plongé dans un épais brouillard. Le principe c'est de suivre à chaque pas la ligne de la plus grande pente afin d'arriver au fond de la vallée. Et après avoir déterminée cette direction, il suffit de parcourir la surface d'énergie en la suivant jusqu'au minimum, puis de déterminer une nouvelle direction vers le minimum globale. Le problème qui se pose avec cette méthode, c'est qu'elle peut par fois confondre entre le minimum local et le minimum global. Parce que le code de calcul ne fait pas la différence entre ces deux derniers. Et pour éviter ce genre de problème, on choisit souvent un nombre important de configurations initiales.

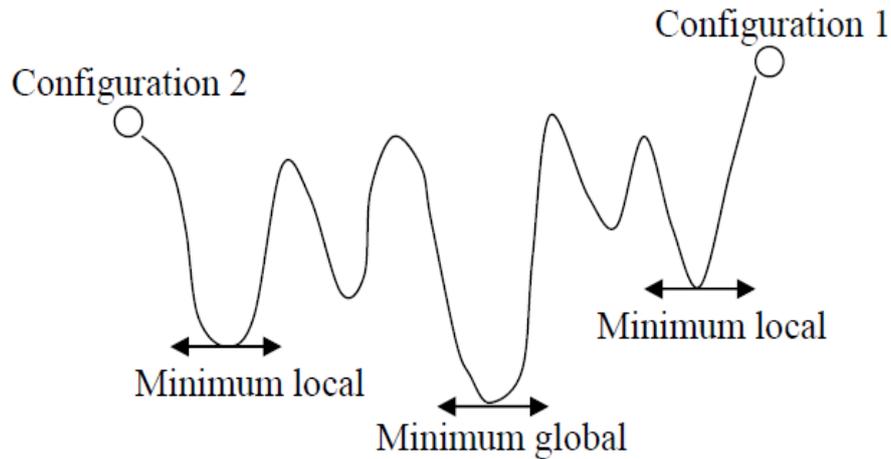


Figure 1.2 : Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie

Parmi les méthodes les plus importantes qui sont utilisées pour la détermination de l'état fondamental, il y a la méthode de recuit simulé [-30-31-32]

1.9.2 La méthode du recuit simulé

Cette méthode a été proposée en 1982 par S. Kirkpatrick et al. A partir de la méthode de Métropolis (1953) qui était utilisée dans la modélisation des processus physiques. C'est un algorithme d'optimisation, elle fait partie des méthodes statistiques les plus importantes dans l'étude des clusters, son but principal c'est d'augmenter le nombre de chances pour tomber sur les meilleures configurations des clusters, vu que le nombre de configurations de ces derniers augmentent avec le nombre d'atomes qui les constituent. Son procédé correspondant à un cycle de chauffage, c'est à dire on joue sur la température en augmentant puis en refroidissant jusqu'à atteindre l'équilibre.

Chapitre II : Description du code de calcul SIESTA

Chapitre 2 : Le code calcul SIESTA

Introduction

Le calcul ab initio fournit une méthode intéressante pour déterminer les différentes propriétés des matériaux. L'importance fondamentale de ces calculs est que le résultat obtenu est comparable à la plupart des résultats expérimentaux. Basé sur cette technique du calcul, plusieurs codes ont été mis en place pour établir des moyens de calcul sophistiqués, précis et faciles à utiliser.

En pratique, pour savoir l'origine de structures cristallines des matériaux et les propriétés microscopiques des matériaux, il est indispensable de faire des calculs et des simulations numériques. Ainsi, ces simulations permettent de décrire les propriétés physiques et chimiques à l'échelle macroscopique. De nombreux codes permettent de faire ces calculs, parmi les plus connus on cite le code SIESTA.

2.1 : Définition du code SIESTA

Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms) est un code (programme) développé par Soler et al, en 2002. C'est un ensemble de programmes informatiques écrits en deux langages ; Le C++ et le Fortran. Il est utilisé spécialement pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux, il effectue des calculs de structures électroniques et des simulations de dynamique moléculaire ab-initio des molécules et des solides, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. Il utilise des pseudopotentiels à normes conservées et une base constituée d'orbitales atomiques numérisées. Afin de calculer le potentiel de Hartree et les potentiels d'échange-corrélation, il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur une grille de l'espace réel.

2.2 Caractéristique du code SIESTA

Les plus importantes caractéristiques du code SIESTA sont :

- Ce code permet d'exécuter des calculs de structure électronique et des simulations de dynamique moléculaire dans les solides et molécules.
- Il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur l'espace réel afin de permettre le calcul des potentiels de Hartree et l'échange–corrélation et leur élément de matrice.
- Les électrons de coeur sont remplacés avec des pseudos potentiels à norme conservé dans la forme non locale de (Kleinman-Bylander)
- Il a une possibilité de compilation et d'exécution des calculs de manière périodique et en parallèle
- Ce programme est écrit par le langage fortran 90 et a une mémoire assignée dynamiquement.
- Le programme est installé avec le système Ubuntu qui aide les scientifiques et les chercheurs avec sa facilité d'utilisation et les nouvelles versions qui permettent une amélioration continue de ce système.
- Il n'est pas nécessaire de recompiler le programme lorsque la taille du problème change.
- Ce programme utilise la dynamique moléculaire ab initio, et l'optimisation des structures des agrégats et la détermination de leurs propriétés structurales et électroniques.

2.3 : L'utilisation de ce programme

Ce programme nous permet de conclure aux résultats suivants :

- Les énergies totales et partielles.
- Les forces atomiques.
- Les tenseurs de contraintes.
- Les moments dipolaires électriques.
- Les populations des bandes et des orbitales dans les atomes (Mulliken).
- La densité des électrons.

- La relaxation géométrique pour les cellules fixes ou variables.
- La dynamique moléculaire à température constante.
- La dynamique des cellules variables (Parrinello-Rahman). –
- Les calculs de spins polarisés (colinéaires ou non).
- Les densités d'état local et sa projection orbitale.
- La structure de bandes.
- L'analyse des populations électroniques (par sites, par orbitales, etc.)

2.4 : Exécution du code SIESTA

Le code SIESTA contient des exemples d'application, parmi ces exemples on trouve un nombre de fichiers typiques d'extension flexible data format. fdf. Pour créer un fichier d'entrée pour n'importe quelle simulation, on utilise ce type de fichier. Fdf qui présente une certaine base spéciale. Pour exécuter le code SEISTA une autre donnée est nécessaire c'est bien le pseudo potentiel, qui est donné sous forme d'un fichier d'extension. Vps. ou Psf. A la fin de l'exécution du programme SEISTA, on trouve un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution, on cite des exemples dans ce qui suit :

2.5 : Fichiers d'extension

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

2.6 : Fichiers de données d'entrées

Le fichier d'entrée standard comprend toutes les informations physiques nécessaires au système et aussi des paramètres obligatoires de simulations pour l'exécution du programme. Le format FDF est un format spécial avec lequel ce fichier est écrit et qui a été développé par Alberto Garcia et José M. Soler. Ce format lit les données dans n'importe quel ordre. Pour construire un fichier FDF il faut prendre en considération les règles suivantes :

- L'ensemble d'informations physiques (la syntaxe de FDF) est donné sous forme de valeurs précises et les valeurs par défaut ne sont pas indiquées dans le fichier d'entrée.
- Les commentaires sont des textes suivis par le caractère #.
- Les valeurs logiques sont désignées par : T, true, true., yes, F, false, false., no, et un autre caractère qui est équivalent à true est le caractère blanc ou espace.
- Mettre les unités pour les valeurs réelles représentant les magnitudes physiques et l'inclusion d'une virgule décimale dans les nombres réels à une importance de les distinguer des nombres entiers.
- Les étiquettes fdf peuvent transmettre plusieurs informations à SIESTA dans le fichier d'entrée. Presque toutes ces étiquettes sont facultatives ; pour les étiquettes non disponibles le programme SIESTA assignera une par défaut si nécessaire

2.7 : Les étiquettes obligatoires

- **SystemLabel (chaîne)** : un seul mot qui se compose au maximum de 20 caractères sans espaces (les blancs). Il est utilisé pour donner des noms aux fichiers de sortie. Valeur par défaut : siesta
- **NumberOfSpecies** : C'est un nombre entier d'espèces atomiques présentes dans la simulation avec leurs ensembles de base et pseudo-potentiels. Valeur par défaut : il n'existe pas une valeur par défaut et on doit introduire cette variable.
- **NumberOfAtoms** : c'est un nombre entier d'espèces atomiques (atomes) présentes dans la simulation. Valeur par défaut : il n'existe pas une valeur par défaut et on doit introduire cette variable.

- **ChemicalSpeciesLabel** : c'est un bloc de data qui spécifie les différentes espèces, il convoque un nombre pour identification. Dans le code SIESTA, les différents atomes sont reconnus par leurs numéros atomiques correspondants.
- **Atomic Mass** : C'est un bloc data qui nous permet d'introduire à chaque espèce chimique sa masse atomique. On suppose une masse normale correspondante au numéro atomique, si on ne trouve pas l'index des espèces dans le bloc. Si on n'a pas introduit ce dernier, le programme choisi pour chaque espèce une masse atomique naturelle. Toutes les espèces se caractérisent par une ligne, qui contient deux nombres (entier et réel), le premier indique le numéro d'espèce et le deuxième indique la masse atomique.
- **NetCharge** : est nombre réel qui caractérise la charge nette du système. L'énergie pour les systèmes chargés converge avec la taille de la cellule, mais lentement. Pour faciliter la convergence de l'énergie pour les molécules et les atomes avec la taille de la cellule, un terme correctif de Madelung est appliqué à cette énergie, mais seulement pour les cellules CS, CC et CFC. Pour les autres cellules et systèmes périodiques le programme nous avertit (le terme correctif ne s'applique pas)

2.8 : Les paramètres utilisés dans la relaxation avec la méthode du gradient conjugué :

Tous les calculs que nous avons réalisés sur les clusters de Silicium purs (Si_{n+1}) et dopés ($n= 1$ à 9), sont effectués en utilisant le même programme SIESTA. Pour avoir plus de précisions dans nos calculs, nous avons utilisé la base double zeta (DZ) pour les atomes Si et la base double zeta polarisée pour les atomes Ni, Pd et Pt. Cette dernière inclut des corrections relativistes, donnant ainsi une description plus précise du système et une bonne précision dans les calculs.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) de la fonctionnelle de la densité a été appliquée dans la DFT avec le terme d'échange et corrélation paramétrées par Perdew et Zinger [33], et Perdew, Burke et Ernserhof (PBE) [34]. Dans la relaxation structurale, en utilisant une méthode du gradient conjugué, et durant la simulation dynamique, les forces de Hellmann-Feynman appliquées sur les atomes sont évaluées à chaque cycle d'optimisation, c'est-à-dire à chaque étape de dynamique moléculaire. Le critère de convergence est atteint lorsque le maximum des forces interatomiques est inférieur à 10^{-3} (eV/Å). Nous avons aussi

utilisé la GGA dans le calcul des énergies de liaisons pour chaque cluster, cette dernière donne plus de précisions que la LDA. La densité de charge a été calculée dans une grille de l'espace réel avec une énergie de coupure de 200 Ry. Afin d'éviter les interactions entre les clusters, notre système est modélisé par une grande super cellule cubique avec un paramètre de maille de 5,65 Å, incluant su-sommet d'espace entre les clusters voisins et les conditions aux limites périodiques sont imposées.

Dans le processus d'optimisation de la géométrie des clusters dopées, beaucoup de structures initiales unidimensionnelles, bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D) ont été prises en compte pour chaque taille. Nous avons d'abord relaxé différents isomères possibles des clusters neutres, puis les structures les plus stables ont été prises en compte dans la configuration des clusters chargés. Après la relaxation de ces derniers, nous avons fait une comparaison des différentes propriétés physiques des clusters neutres et chargés. Nous avons aussi testé plusieurs multiplicités de spin (les valeurs de spin total) pour chaque structure.

***Chapitre III: Description des
propriétés physico-chimiques
des clusters de Silicium purs
et dopés de taille allant de 1 à
9 atomes***

3. Propriétés structurales des clusters de silicium Si_{n+1} (n=1-9)

La première étape de l'étude des propriétés des clusters c'est l'analyse et l'étude de structures et de géométries de ces derniers, cette analyse est principalement basée sur les positions atomiques, les distances interatomiques, les symétries et les formes de ces clusters. Dans cette partie nous allons décrire brièvement les structures géométriques les plus stables des clusters de Silicium purs et dopés aux éléments de transitions Ni, Pd et Pt.

3.1 : Structure des isomères purs Si_{n+1} les plus stables :

Les paramètres physiques relatifs à ces structures sont regroupés dans le tableau ci dessous (tableau 3.1)

Tableau 3.1: Groupe de symétrie, énergie de cohésion par atome E_b (eV/atome), gap HOMO-LUMO (ΔE) (eV), potentiel d'ionisation verticale VIP (eV), affinité électronique verticale VEA (eV), dureté chimique η (eV) pour les cluster Si_{n+1} (n=1-9).

N	Symétrie	E_b (eV)	ΔE (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)
1	$D_{\infty h}$	1,503	0,218	7,688	1,869	5,819
2	D_{3h}	2,202	0,739	7,975	1,960	6,015
3	D_{2h}	2,698	1,093	8,116	1,764	6,352
4	D_{3h}	2,847	2,036	8,374	1,354	7,020
5	C_{2v}	2,974	1,975	8,094	1,270	6,824
6	C_2	2,992	1,365	7,579	1,646	5,933
7	C_2	3,033	1,173	7,431	1,883	5,548
8	C_s	3,139	1,879	7,919	1,749	6,170
9	C_{4v}	3,187	1,964	7,931	1,798	6,133

- **Structure Si₂ :**

La structure la plus stable des isomères Si₂, est considérée comme un dimère de silicium de symétrie $D_{\infty h}$, avec une longueur de liaison moyenne Si-Si de 2.254 Å. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA qui est de 1.503eV/atome, un Gap HOMO-LUMO de 0.218 eV.



Fig3. 9: La structure la plus stable de Si₂

- **Structure Si₃ :**

Le triangle isocèle d'une symétrie D_{3h} , avec une longueur de liaison moyenne Si-Si de 2.416 Å, et une énergie de cohésion de 2.202 eV/atome, Gap HOMO-LUMO égal à 0.739 (eV) représente la structure la plus stable des isomères Si₃.

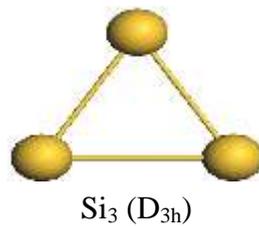


Fig3. 10: La structure la plus stable de Si₃

- **Structure Si₄ :**

L'isomère de la plus basse énergie de Si₄ peut être considéré comme un losange plan. Avec une longueur de liaison moyenne Si-Si de cette structure est égale à 2.467 Å, une énergie de cohésion est 2.698 eV/atome, et un Gap HUMO-LUMO égal à 1.093 eV. Ce cluster appartient au groupe de symétrie D_{2h} .

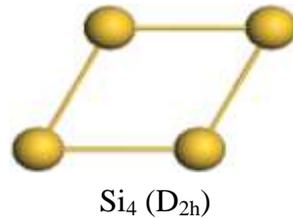


Fig3. 11: La structure la plus stable de Si₄

- **Structure Si₅ :**

L'isomère le plus stable de cette structure est forme une pyramide de base carré distordue surmonté de deux atomes, cette structure qui appartient au groupe de symétrie D_{3h} , a une distance de liaison moyenne Si-Si de 2.536 Å, une énergie de cohésion de 2.847 eV/atome et un Gap HUMO-LUMO de 2.036 eV.

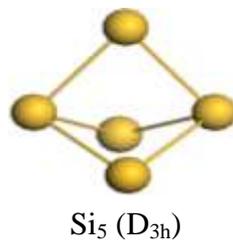


Fig3. 12: La structure la plus stable de Si₅

- **Structure Si₆ :**

La structure la plus stable correspond à une bipyramide tétragonale, d'une symétrie C_{2v} , d'une énergie de cohésion de 2.974 eV/atome, d'une distance de liaison moyenne Si-Si de 2.582 Å et un Gap HOMO-LUMO de 1.975 eV.

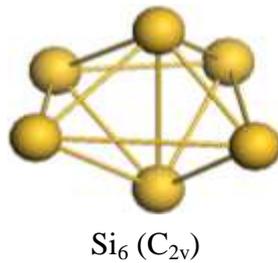


Fig3. 13: La structure la plus stable de Si₆

- **Structure Si₇ :**

L'isomère de l'état fondamental de Si₇, peut être décrit comme une pyramide de base pentagonale distordue, avec une symétrie C_2 , une énergie de cohésion égale à 2.992 eV/atome, un Gap GOMO-LUMO de 1.365 eV, et une distance de liaison moyenne Si-Si de 2.638 Å.

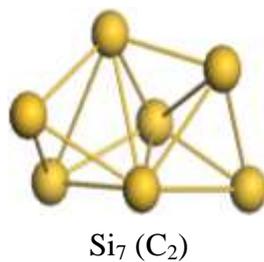


Fig3. 14: La structure la plus stable de Si₇

- **Structure Si₈ :**

La structure la plus stable de cluster Si₈ est peut être considéré comme un prisme carré coiffé de symétrie C₂, une distance de liaison moyenne Si-Si de 2.668 Å, une énergie de cohésion de 3.033 eV/atome, et une énergie de Gap HOMO-LUMO de 1.173 eV.

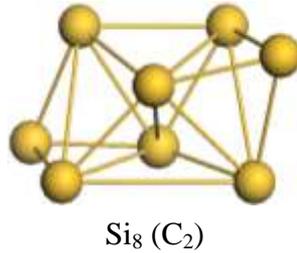


Fig3. 15: La structure la plus stable de Si₈

- **Structure Si₉ :**

Le cube déformé avec un atome de Si attaché sur la face supérieure de cluster, et qui appartient au groupe de symétrie C_s, avec une énergie de cohésion 3.139 eV/atome et une distance de liaison moyenne Si-Si 2.678Å, un Gap HOMO-LUMO 1.879 eV, est peut être décrit comme la structure la plus stable de ce cluster.

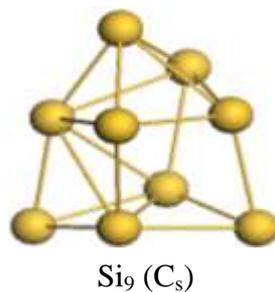
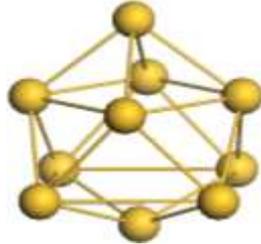


Fig3. 16: La structure la plus stable de Si₉

- **Structure Si_{10} :**

La structure de la plus basse énergie est celle qui correspond à une symétrie C_{4v} , une distance de liaison moyenne Si-Si de 2.613Å, une énergie de cohésion de 3.187 eV/atome, et un Gap HOMO-LUMO de 1.964 eV.



$\text{Si}_{10} (C_{4v})$

Fig3. 9: La structure la plus stable de Si_{10}

3.2 Structure des isomères purs Si_{n+1} les plus stables dopé par le Nickel (Ni)

Les paramètres physiques relatifs à ces structures sont regroupés dans le tableau ci-dessous (tableau 3.2)

Tableau 3.2: Groupe de symétrie, énergie de cohésion par atome E_b (eV/atome), gap HOMO-LUMO (ΔE) (eV), potentiel d'ionisation verticale VIP (eV), affinité électronique verticale VEA (eV), et le moment magnétique des cluster NiSi_n ($n=1-9$).

n	Symetrie	E_b (eV)	ΔE (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	Moment magnétique μ_b
1	$C_{\infty v}$	1.707	1.246	7.637	0.433	7.204	2.000
2	C_{2v}	2.489	1.859	8.553	0.384	8.169	2.000
3	$C_{\infty v}$	2.174	0.636	8.033	0.391	7.642	2.000
4	C_{2v}	2.900	0.708	8.334	0.304	8.03	00
5	C_{2v}	3.021	0.921	10.796	1.708	9.088	2.000
6	C_{4v}	2.914	1.834	11.025	2.280	8.745	2.000
7	C_{3v}	3.192	1.198	10.288	0.801	9.487	00
8	C_1	3.153	0.966	10.571	1.139	9.432	2.000
9	C_1	3.164	0.802	10.879	1.954	8.925	00

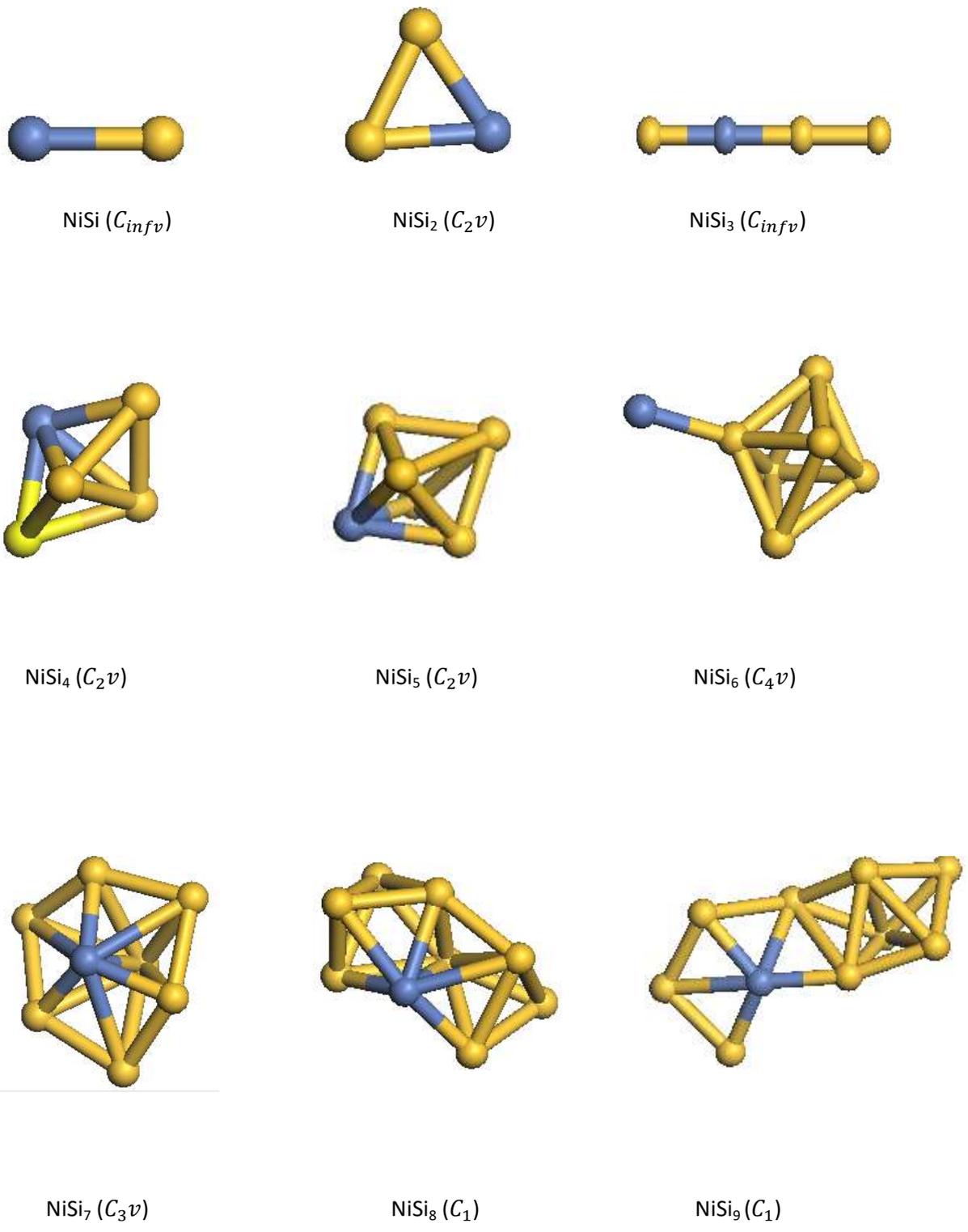


Fig3. 10: structures des clusters du Silicium dopé par Nickel

3.3 Description des structures de cluster du Silicium dopé par Nickel

On s'intéresse dans cette partie à l'étude de l'évolution de la structure en silicium dopée par Nickel, on va représenter juste les structures de plus basse énergie. Le dimer de $NiSi$ de symétrie $C_{\infty v}$ possède une énergie de liaison par atome de 1.707 (eV). La structure la plus stable du cluster $NiSi_2$ est un triangle équilatéral de trois atomes avec une symétrie de C_{2v} , d'une énergie de liaison de 2.489 (eV)/atome. La structure du $NiSi_3$ est un dimer infini qui appartient au groupe de symétrie $C_{\infty v}$, avec une énergie de cohésion de 2.174 (eV)/atome. Pour les clusters $NiSi_4$ et $NiSi_5$ possèdent la même structure qui est une bipyramide avec l'atome du dopage situé sur la surface des structures, leur énergie de liaison par atome est de 2.9 (eV) et de 3.021 (eV) respectivement. Par contre le cluster $NiSi_6$ c'est toujours une bipyramide, mais son atome de dopage est situé en dors des cotés de la pyramide, sa symétrie est de C_{4v} et son énergie de liaison est de 2.914 (eV)/atome. Le cluster de $NiSi_7$ et $NiSi_8$ possèdent des structures en cage avec une configuration favorable de symétrie C_3v et C_1 et énergies de liaison par atome est de 3.192 (eV) et 3.153 (eV). L'isomère le plus stable de $NiSi_9$ fait partie du groupe de symétrie C_1 et a une énergie de cohésion de 3.164 (eV).

3.4 Structure des isomères purs Si_{n+1} les plus stables dopés par le palladium (Pd)

Les paramètres physiques relatifs à ces structures sont regroupés dans le tableau ci-dessous (tableau 3.3) :

Tableau 3.3: Groupe de symétrie, énergie de cohésion par atome E_b (eV/atome), gap HOMO-LUMO (ΔE) (eV), potentiel d'ionisation verticale VIP (eV), affinité électronique verticale VEA (eV), et le moment magnétique des cluster $PdSi_n$ ($n=1-9$).

n	Symetrie	E_b (eV)	ΔE (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	Moment magnétique μ_b
1	$C_{\infty v}$	1.370	1.887	7.392	0.057	7.335	2.000
2	C_{2v}	2.269	2.152	8.750	0.296	8.454	2.000
3	C_{2v}	2.491	1.93	10.053	1.548	8.505	2.000
4	C_{2v}	2.892	1.431	8.455	0.540	7.915	00

5	C_{2v}	2.980	1.545	11.594	1.761	9.833	00
6	C_{5v}	3.049	0.999	10.630	1.847	8.783	00
7	C_s	3.051	1.091	9.470	0.142	9.328	2.000
8	C_{3v}	2.977	1.094	9.614	0.082	9.532	2.000
9	C_s	3.124	0.528	9.845	0.842	9.003	00



Fig3. 11: structures des clusters du Silicium dopé par le Palladium.

3.5 Description des structures de cluster du Silicium dopé par Palladium

Dans ce qui suit on va décrire les structures représentées en haut, se sont celles les plus stables du silicium dopé par le palladium. Concernant le premier isomère de $PdSi$ il s'agit d'un dimère de symétrie C_{infv} et d'énergie de liaison de 1.370 (eV)/atome, pour le deuxième isomère de $PdSi_2$ c'est un triangle isocèle d'énergie de liaison par atome de 2.269 (eV). L'isomère de plus basse énergie de $PdSi_3$ est un losange qui possède une énergie de cohésion de 2.491 (eV)/atome, la structure la plus stable du cluster $PdSi_4$ présente une bipyramide avec l'atome du dopage situé en un des sommets de la géométrie, avec une énergie de cohésion de 2.892 (eV)/atome. L'isomère $PdSi_5$ possède la même structure que le quatrième isomère, il a une énergie de liaison par atome de 2.980 (eV). A partir du cluster $PdSi_2$ jusqu'au $PdSi_5$, tous les isomères appartiennent au groupe de symétrie de C_{2v} . Pour ce qui concerne les structures les plus stables des isomères $PdSi_6$, $PdSi_7$ et $PdSi_8$ elles sont sous forme des cages pentagonale et hexagonale, avec une énergie de liaison par atome de 3.049 (eV), 3.051 (eV) et 2.977 (eV) respectivement et de groupes de symétries de C_{5v} , C_s et C_{3v} respectivement. La dernière structure est l'isomère $PdSi_9$, c'est toujours une cage possédant une énergie de liaison de 3.124 (eV)/atome et appartenant au groupe de symétrie C_s .

3.6 Structure des isomères purs Si_{n+1} les plus stables dopés par le platine (Pt)

Les paramètres physiques relatifs à ces structures sont regroupés dans le tableau ci-dessous (tableau 3.4) :

Tableau 3.4: Groupe de symétrie, énergie de cohésion par atome E_b (eV/atome), gap HOMO-LUMO (ΔE) (eV), potentiel d'ionisation verticale VIP (eV), affinité électronique verticale VEA (eV), et le moment magnétique des cluster $PtSi_n$ ($n=1-9$).

n	Symetrie	E_b (eV)	ΔE (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	Moment magnetique μ_b
1	$C_{\infty v}$	1.252	1.881	7.360	0.525	6.835	2.000
2	C_{2v}	2.179	2.080	8.445	0.035	8.41	2.000
3	$C_{\infty v}$	1.806	0.55	7.433	1.124	6.309	2.000

4	C_{2v}	2.846	1.491	8.463	0.535	7.928	00
5	C_{2v}	2.925	1.524	10.886	1.501	9.385	00
6	C_1	3.003	1.362	10.429	1.119	9.310	00
7	C_{3v}	3.096	1.603	9.888	0.422	9.466	00
8	C_1	2.975	0.891	9.876	0.371	9.505	00
9	C_s	3.088	1.089	9.949	0.90	9.049	00

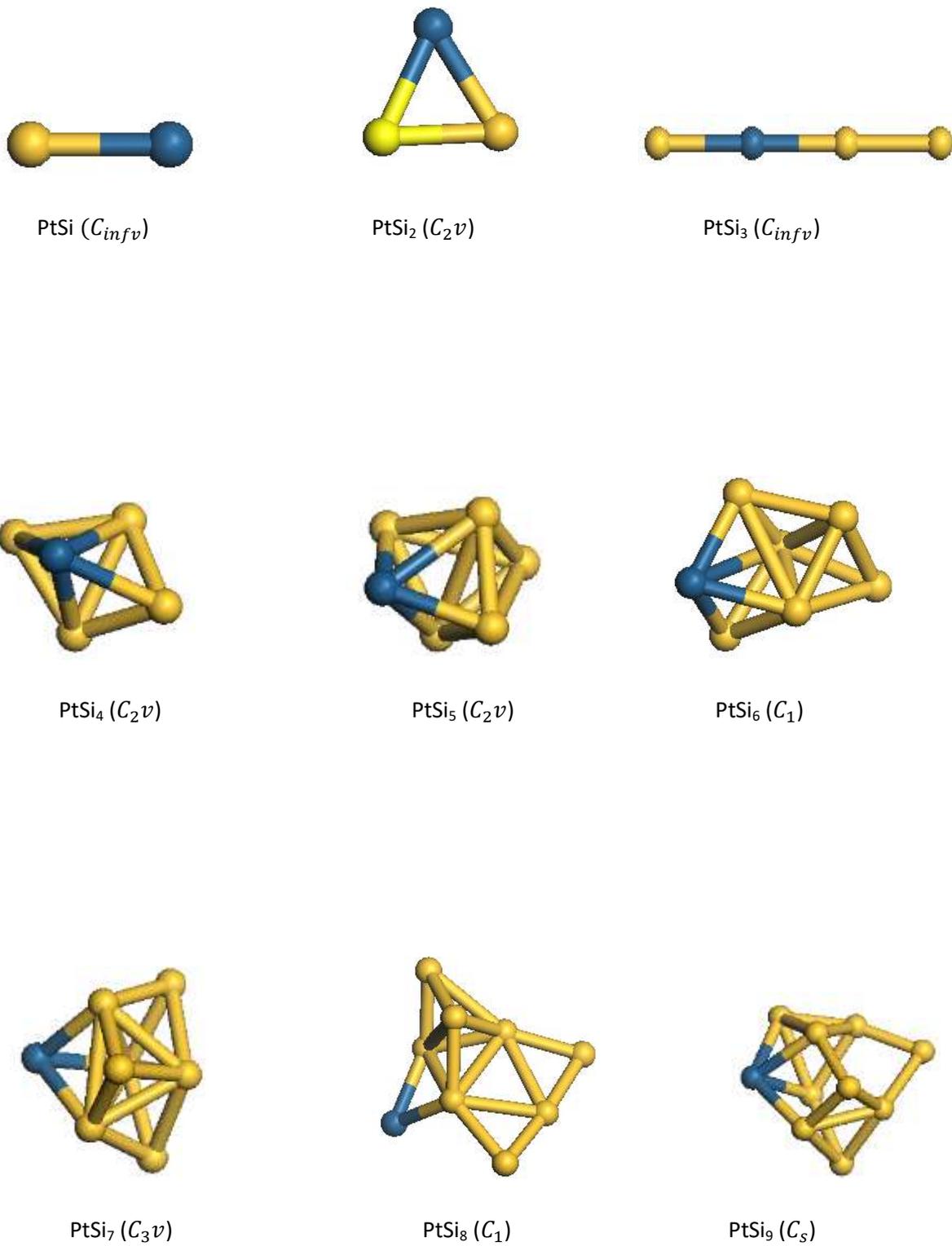


Fig3. 12: structures des clusters du Silicium dopé par le Platine.

1.10 Description des structures de cluster du Silicium dopé par Platine

Dans cette partie on va décrire les structures les plus stables du silicium dopé par le platine. Le dimer de $PtSi$ de symétrie C_{infv} possède une énergie de liaison par atome de 1.252 (eV). Et l'isomère de plus basse énergie de $PtSi_2$ est un triangle isocèle qui a une énergie de cohésion de 2.179 (eV)/atome et qui appartient au groupe de symétrie C_2v . Pour le $PtSi_3$ c'est un dimer infini de symétrie C_{infv} et d'énergie de liaison de 1.806 (eV)/atome. La structure la plus stable du cluster $PtSi_4$ appartient au groupe de symétrie C_2v . A partir de cluster $PtSi_5$ ça commence l'apparition des structures géométriques sous forme des cages avec un atome de dopage situé à la surface des structure, et les groupes de symétrie varient entre C_2v, C_1, C_3v et C_s . Mise à part la structure la plus stable d'isomère $PtSi_8$ possède une géométrie plus au moins platinée avec une symétrie C_1 et une énergie de liaison de 2.975 (eV)/atome.

4 Etude des propriétés électroniques des clusters de Silicium purs et dopé par les éléments de transitions

4.1 Énergie de cohésion

C'est l'énergie nécessaire qui assure la cohésion d'une structure. Les formules utilisées pour calculer l'énergie de cohésion des clusters.

Pour les clusters purs : $E_b (Si_{n+1}) = ((n + 1)E(Si) - E(Si_{n+1}))/n$

pour les clusters dopés : $E_b (NiSi_n) = (n E(Si) + E(Ni) - E(NiSi_n))/n$

Avec :

- $E_b (Si_{n+1})$: Energie de cohésion d'un seul cluster de silicium.
- $E_b (NiSi_n)$: Energie de cohésion d'un seul cluster de silicium dopé par le Ni.

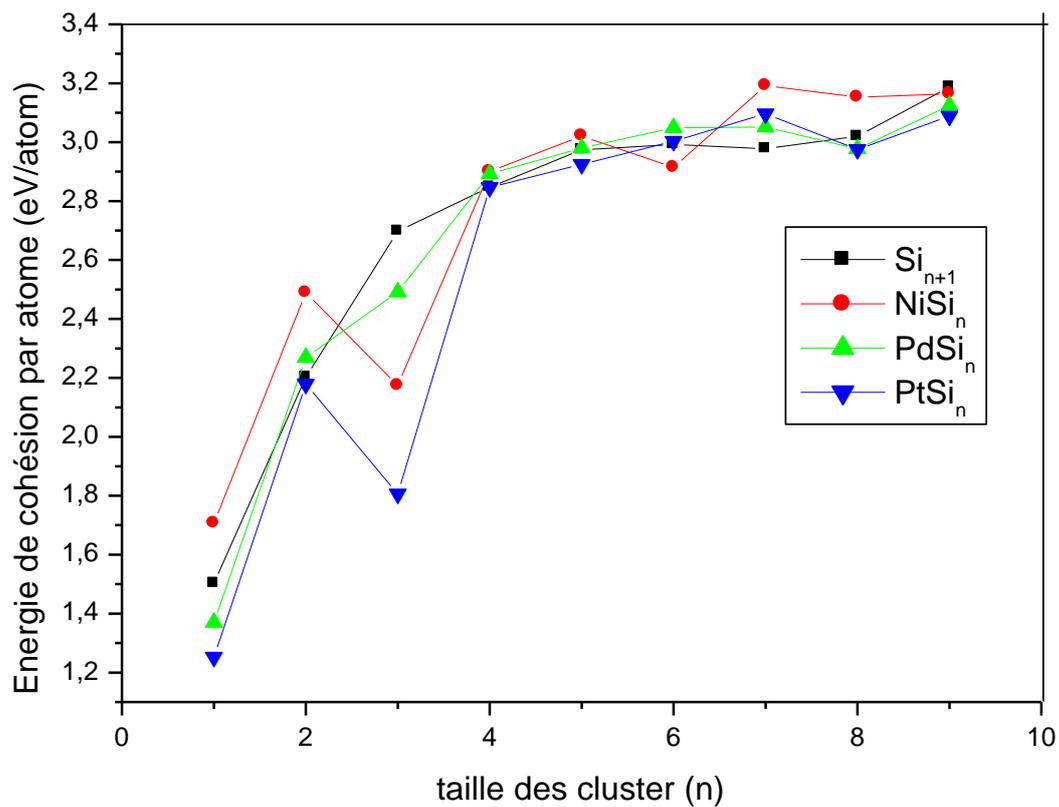


Fig3. 13 : Energie de cohésion par atome des clusters du silicium pur Si_n , et dopé $NiSi_n$, $PdSi_n$ et $PtSi_n$, en fonction de la taille du cluster.

- **Interprétation des résultats**

Selon les courbes qui apparaissent sur la figure ci-dessus, on remarque que l'énergie de cohésion des clusters augmente avec l'augmentation de la taille n , ce qui signifie que la stabilité des clusters est améliorée lorsque leur taille augmente. Malgré que les résultats sont proches mais on remarque comme même que c'est l'élément du Nickel qui améliore beaucoup plus la stabilité par rapport aux autres éléments, puisque c'est lui qui a la plus grande énergie de cohésion selon les résultats obtenus.

4.2 Gap HOMO-LUMO

Le gap HOMO - LUMO c'est la différence d'énergie entre le plus haut niveau moléculaire occupé et le plus bas niveau moléculaire inoccupé. Il joue un rôle important dans l'étude de la stabilité cinétique des clusters et leur réactivité chimique.

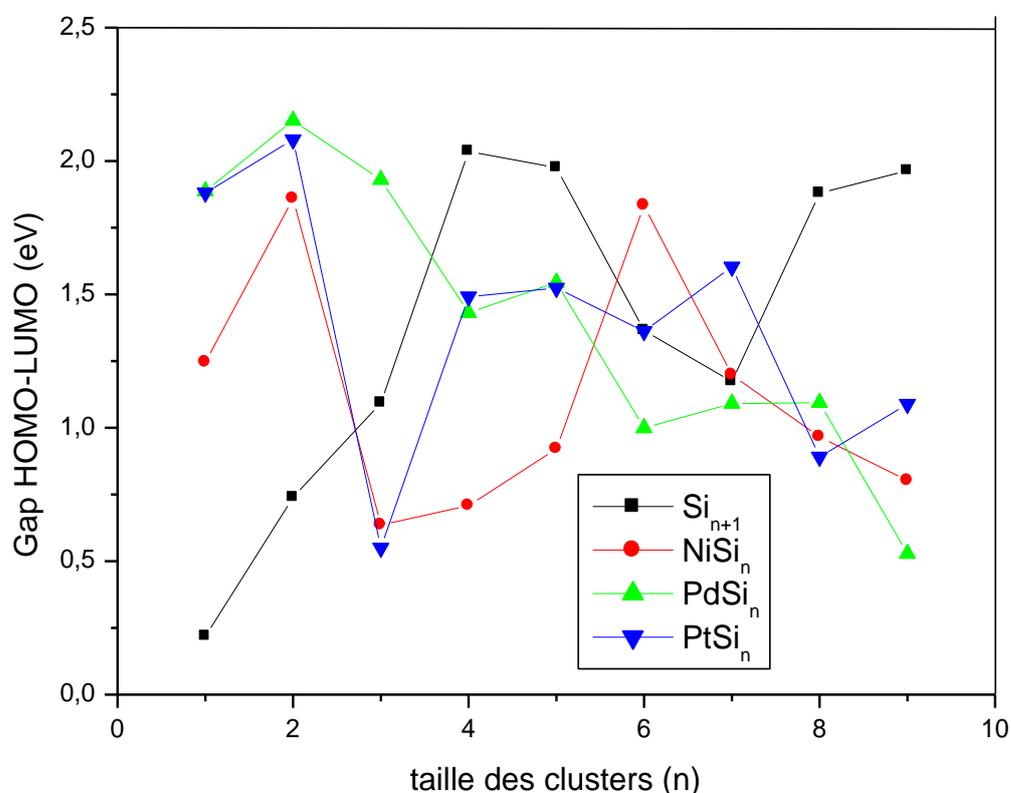


Fig3. 14 : L'évolution du gap HOMO - LUMO en fonction de la taille n des clusters Si_{n+1} et NiSi_n, PdSi_n et PtSi_n.

- **Interprétation des résultats**

Concernant les courbes HOMO-LUMO on observe qu'ils ont tendance à diminuer en fonction de la taille des clusters, avec des oscillations. Les clusters qui ont les valeurs maximale d'HOMO-LUMO sont moins réactif, et pour les valeurs minimale ces clusters sont plus réactifs et ils ont tendance à avoir un caractère partiellement métallique.

Mais ce qui faut noter, les clusters du silicium purs sont les moins stables par rapport aux clusters dopés, donc moins réactif.

4.3 Potentiel d'ionisation vertical (VIP)

Le potentiel d'ionisation est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron d'une structure. Il est un paramètre important dans l'étude et la compréhension des propriétés électroniques des clusters. Il est donné par les relations suivantes :

Pour les clusters purs : $VIP (Si_{n+1}) = E (Si_{n+1}) - E (Si_{n+1}^+)$

Pour les clusters dopés : $VIP (NiSi_n) = E (NiSi_n) - E (NiSi_n^+)$

Avec :

- $VIP (Si_{n+1})$: le potentiel d'ionisation vertical pour un seul cluster de silicium pur.
- $VIP (NiSi_n)$: le potentiel d'ionisation vertical pour un seul cluster de silicium dopé par le Ni

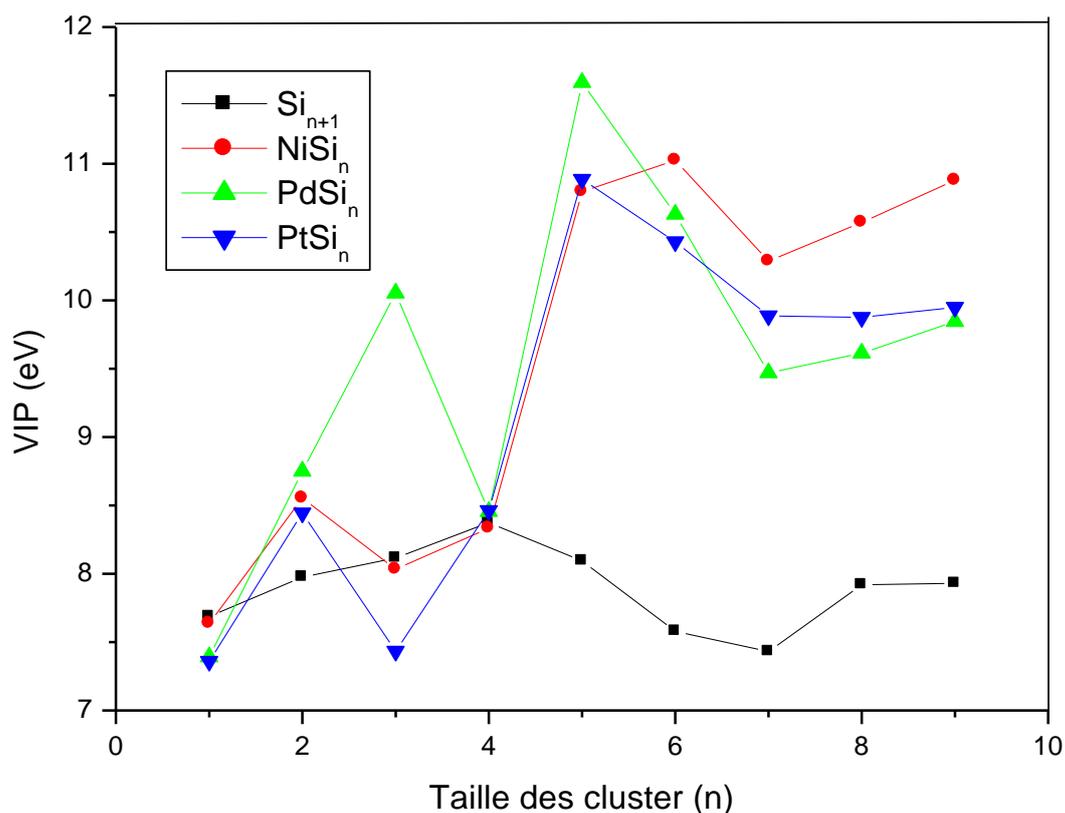


Fig3. 15 : Potentiel d'ionisation vertical des clusters Si_n et NiSi_n , PdSi_n et PtSi_n en fonction de la taille des clusters.

- **Interprétation des résultats**

C'est assez remarquable que le potentiel d'ionisation augmente en fonction de la taille des clusters n , et celui des clusters dopés est plus grand par rapport à celui du silicium pur, il y avait même l'apparition de certains pics vers le point ($n=5$) surtout pour l'élément de palladium. Mais ce qui est important à tirer de là c'est que le dopage améliore la stabilité des clusters.

4.4 Affinité électronique verticale (VEA)

L'affinité électronique est la quantité d'énergie à fournir pour attacher ou bien ajouter un électron à une structure. Elle est donnée par les relations suivantes :

Pour les clusters purs : $VEA (Si_{n+1}) = E (Si_{n+1}^-) - E (Si_{n+1})$

Pour les clusters dopés : $VEA (NiSi_n) = E (NiSi_n^-) - E (NiSi_n)$

Avec :

- $VEA (Si_{n+1})$: Affinité électronique vertical pour un seul cluster de silicium pur.
- $VEA (NiSi_n)$: Affinité électronique vertical pour un seul cluster de silicium dopé par Ni

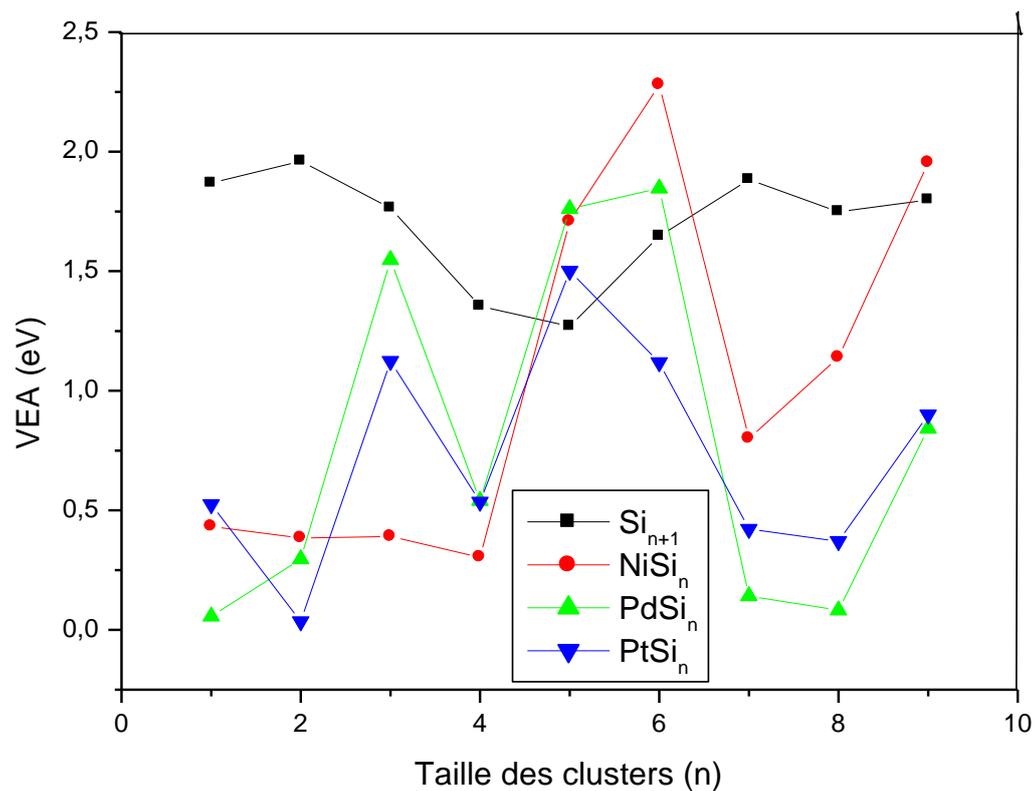


Fig3. 16 : Affinité électronique vertical des clusters Si_n et $NiSi_n$, ($PdSi_n$) et ($PtSi_n$) en fonction de la taille des clusters.

• **Interprétation des résultats**

On observe que l'affinité électronique a tendance à diminuer en fonction de la taille des clusters n. Malgré l'apparition de quelques pics vers la valeur (n=6), mais sa reste toujours le

cas. Et il est clair ici selon les courbes obtenues que l'affinité électronique du silicium pur est plus grande que celles des clusters dopés, ce qui signifie qu'il est plus difficile d'ajouter un électron aux structures pures que celles dopés par Ni, Pd et Pt.

4.5 Dureté chimique

Selon le théorème de Koopmans la dureté chimique est définie comme étant la différence entre le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique, elle est considérée comme une caractéristique importante dans la stabilité relative des molécules et des clusters.

Elle est donnée par la formule suivante :

$$\eta = \text{VIP} - \text{VEA}$$

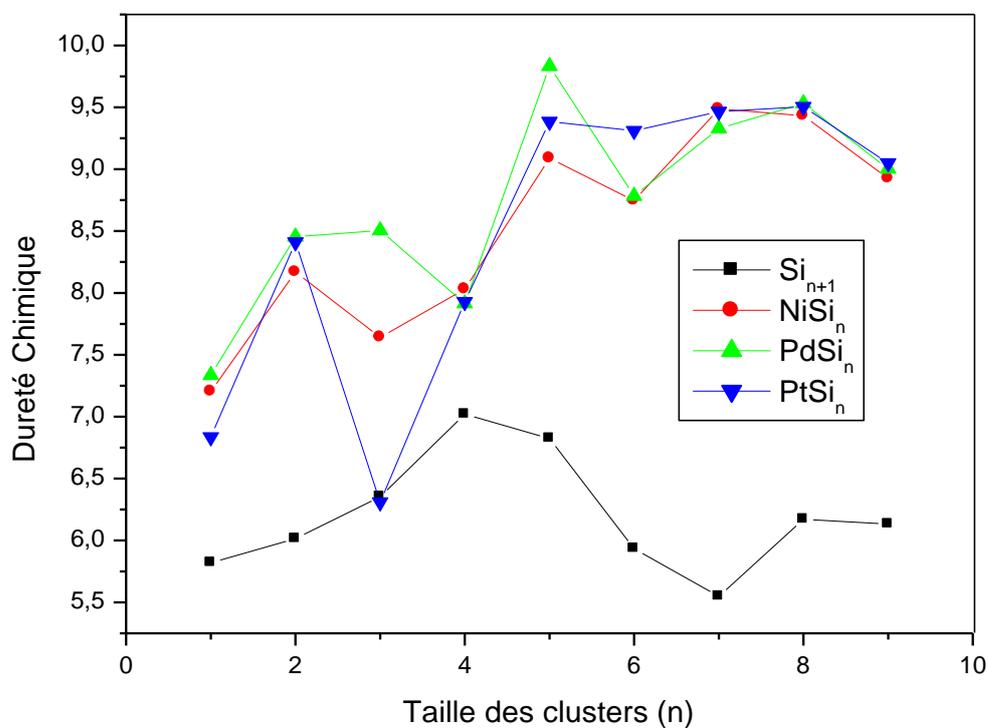


Fig3. 17 : Dureté chimique des clusters Si_n et $NiSi_n$, $PdSi_n$ et $PtSi_n$ en fonction de la taille des clusters.

- **Interprétation des résultats**

Concernant les trois courbes NiSi_n , PdSi_n et PtSi_n suivent la même allure et elles augmentent en fonction de la taille du cluster. Par contre, la courbe de Si_n a tendance à augmenter aussi, mais elle est inférieure par rapport à celles des clusters dopés. Donc les éléments de dopage stabilisent les clusters de silicium et améliorent leur stabilité.

4.6 Le moment magnétique

En physique, le moment magnétique est une grandeur vectorielle qui permet de caractériser l'intensité d'une source magnétique. Cette source peut être un courant électrique, ou bien un objet aimanté.

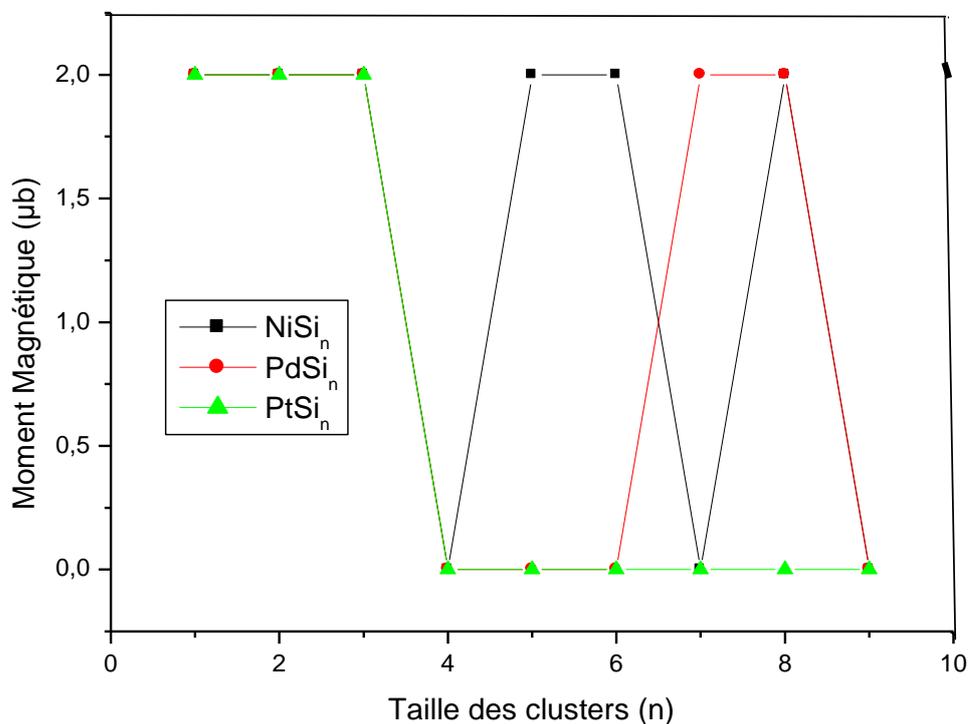


Fig3. 18 : Moment magnétique des clusters NiSi_n , PdSi_n et PtSi_n en fonction de leurs la taille.

- **Interprétation des resultats**

On observe que le silicium ne possède pas un moment magnétique, puisque il n'est pas magnétique, mais juste avec un seul atome de dopage il y a eu une apparition du moment magnétique. Et il varie dans les trois types de clusters entre les valeurs 0 et 2 μ_B . On observe que sur les points n=1, 2, 3 le tous les clusters dopés possèdent un moment magnétique égale à 2 μ_B , et puis le Platine s'annule dans ce qui suit, par contre le Nickel et le Palladium possédaient d'autres valeurs 2 μ_B .

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce modeste travail de recherche consiste à faire une étude de simulation sur les propriétés physico-chimiques des nano-clusters de silicium purs et dopés par des métaux de transition, on a choisi le Nickel, le Palladium et le Platine de taille allant de ($n=1$ à 9). Pour qu'on puisse réaliser ce travail on a utilisé l'approche ab initio implantée dans le code siesta dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Au début nous avons commencé par l'étude de l'évolution de la stabilité structurale des clusters de silicium purs et puis ceux dopés par les éléments cités au dessus. On a remarqué que pour les clusters de tailles ($n \leq 3$) présentent des structures planes, par contre à partir de taille ($n \geq 4$) c'est-à-dire des agrégats de plus grande tailles, commencent à former des géométries à 3 dimension (3D), et dans la majorité des cas sous forme des cages, avec l'apparition de l'atome de dopage sur la surface des structures dopés, c'est-à-dire dans des positions superficielles.

Concernant les autres paramètres qu'on a calculé, on a observé que l'énergie de cohésion et l'affinité électronique augmente avec l'augmentation de la taille des clusters, par contre l'HOMO LUMO, la dureté chimique et le potentiel d'ionisation, diminuent en fonction de la taille de ces derniers.

Comme perspectives, cette étude théorique peut être appuyée sur d'autres travaux expérimentaux à savoir l'élaboration et l'étude des différentes propriétés physiques et chimiques de ces nanostructures dans le but d'applications technologiques.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Kröger, N., and E. Brunner. 2014. Complex-shaped microbial biominerals for nanotechnology: Complex-shaped microbial biominerals for nanotechnology. Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol. 6: 615–627
- [2] Landman, U.; Barnett, R. N.; Scherbakov, A. G.; Avouris, P.; *Phys. Rev. Lett.*; 2000; **85**; 1958.
- [3] Y. Luo, J. Zhao and G. Wang, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 10703-10706.
- [4] E.C. Honea, A. Ogura, C.A. Murray, K. Raghavachari, W.O. Sprenger, M.F. Jarrold and W.L. Brown, *Nature* 366 (1993)42.
- [5] M. F. Jarrold, *Siences* 252 (1991) 1085.
- [6] D.E. Bergeron, and A.W. Kastleman, Jr., *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 3219.
- [7] E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 551.
- [8] N.N. Nair, T. Bredow, and K. Jug, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1255-1263.
- [9] Sun, Q.; Wang, Q.; Jena, P.; Waterman, S.; Kawazoe, Y.; *Phys. Rev. A*; 2003; **67**; 063201
- [10] Li, B. X.; Cao, P. L.; Jiang, M.; *Phys. Status Solidi B.*; 2000; **218**; 399; Yoo, S. et Zeng, X. C.; *J. Chem. Phys.*; 2003; **119**; 1442.
- [11] Rata, I.; Shvartsburg, A. A.; Horoi, M.; Frauenheim, T.; Siu, K. W. M.; Jackson, K. A.; *Phys. Rev. Lett.*; 2000; **85**; 546; Wang, J.; Wang, G.; Dinga, F.; Leea, H.; Shena, W.; Zhaoc, J.; *Chem. Phys. Lett.*; 2001; **341**; 529; Tekin, A.; Hartke, B.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 2004; **6**; 503; Yoo, S.; Zhao, J.; Wang, J.; Zeng, X. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2004; **126**; 13845; Yoo, S.; Zeng, X. C.; *J. Chem. Phys.*; 2005; **123**; 164303.
- [12] Ona, O.; Bazterra, V. E.; Caputo, M. C.; Facelli, J. C.; Fuentealba, P.; Ferraro, M. B.; *Phys. Rev. A*; 2006; **73**; 053203.4

- [13] E. Schrödinger, *Annalen derphys*79, 361(1926)
- [14] A H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *The*
- [15] D.R. Hartree, *proc. Combridge philos : soc.* 24, (1928)
- [16] V.Z. Fock, *phys.rev.* 61,126(1930)
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Phy. Rev*, 136(3B) : B864 B871, Nov 1964.
- [18] R. Ruoff et coll., *Nano Letters* 2008.
- [19] Varchon François. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium PhD thésis, l'université de bordeaux, 2008
- [20] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, A. K. Tyagi et Baldev Raj. Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges. *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 7, page 075418, Aug 2005
- [21] Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E. (2006). "Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons".
- [22] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equation including exchange and correlation effects. *Phy. Rev*, 140 (41) : 11133-11138, Nov 1965.
- [23] A. Zunger and A.J.Freeman, *Phys. Rev. B*15, 5049 (1977)
- [24] D. Porezag and M.R.Perdeson, *J. Chem. Phys.* 102,9345 (1995)
- [25] J.Backer, M.Muir and zelm, *J. Chem. Phys.* 102,2063 (1995)
- [26] JAAFAR ALI. Thèse : Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement chimique et structural dans les alliages et couches minces à base des métaux de transition. Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, septembre 2010.

[27] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schlüter. Pseudopotentials that Work : From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26(8) :4199-4228, oct 1982.

[28] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11) :7892-7895, Apr 1990.

[29] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54(3) : 703-1710, Jul 1996.

[30] L. Ingber, *Simulating Annealing, Practice Versus Theory*, *J. Math. Comput. Modelling* 18

[31] N.E. Collins, R.W. Egelese and B.L. Golden, *Am. J. Math. Management Sci.* 8 (34) (1988)209.

[32] P.J.M. van Laarhoven and E.H.L. Aarts, *Simulated annealing : theory and applications*. D.Reidel, Dordrecht, The Netherlands (1987).

[33] D. A. Vito, thèse de Doctorat de l'université de Genève, 2003.

[34] M. L. Cohen, J. R. Celakovsky, *structure électronique et propriétés optique des Matériaux semi-conducteurs*, *springer séries dans l'état de solide science* (1989)16,17, 19, 20, 23