



## **Mémoire de Master**

Présenté par :

M<sup>elle</sup> : MESSAOUDENE Souheyla

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

*Spécialité :*

***Physique des matériaux***

**Thème :**

**Étude des propriétés physico-chimiques des nanostructures de  
phosphore dopées aux métaux de transition**

*Soutenu le :*

*Devant le jury composé de :*

<b>M.REZOUALI Karim</b>	Univ.Bejaia	MCA	Président
<b>M.SAFER Sofiane</b>	Univ.Bejaia	MCB	Examineur
<b>M.MAHTOUT Sofiane</b>	Univ.Bejaia	Prof	Encadreur

**Année universitaire :2021-2022**

## ***Remerciements***

"Aucun de nous ne s'est élevé à la seule force de son poignet. Nous sommes arrivés parce que quelqu'un s'est baissé pour nous aider".

**Thurgood Marshall**

Au terme de ce travail.

Je remercie avant tout le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné patience, courage et volonté pour réussir notre mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mr. MAHTOUT Sofiane**, pour avoir encadré et dirigé mon travail. Je remercie pour ses conseils et ses remarques constructives qui m'a permis d'améliorer la qualité de mes travaux

Mes vifs remerciements vont aux membres du jury **Mr. REZOUALI Karim** et **Mr. SAFER Sofiane** pour m'avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer mon travail avec le poids de leurs compétences.

Mes remerciements vont à tous les membres de ma famille à qui je dois beaucoup, sans leurs aides, ce travail n'aurait pu voir le jour.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**Merci à tous.**

## *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail à :

À mon encadrant de m'avoir aidé tout au long de ce parcours.

Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté. Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte.

A mon cher frère et mes sœurs, ma cousine camélia et à mes deux neveux Ayoub et Aylane que dieu les protège.

A la mémoire de ma chère grand-mère qu'Allah l'accueille auprès de lui. Qui te fait part de sa miséricorde.

A toute la promotion de Master 2 physique des matériaux.

A tous ceux qui m'ont toujours encouragé. et à tous ceux que j'aime.

# Sommaire

# Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

<i>Introduction Générale</i> .....	<b>1</b>
<i>Chapitre 1 : La Théorie de la fonctionnelle de densité et les pseudo-potentiels</i> .....	<b>3</b>
<i>1.Introduction</i> .....	<b>3</b>
1.1Équation de Schrödinger .....	3
1.2Approximations fondamentales .....	5
1.2.1Approximation de Born-Oppenheimer (BOA) .....	5
1.2.2Approximation de Hartree .....	6
1.2.3Approximation de Hartree-Fock (HF) .....	7
1.3La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT .....	8
1.3.1Théorèmes de Hohenberg et kohn .....	9
1.3.2Équations de Kohn et Sham .....	10
1.3.3Les approximations en DFT.....	11
1.4Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation.....	11
1.4.1Approximation de la densité locale (LDA).....	12
1.4.2Approximation de gradient généralisé (GGA).....	12
1.4.3Les fonctionnels hybrides .....	13
1.5Pseudo-potentiels.....	13
1.5.1Les pseudo-potentiels à norme conservée.....	15
1.6Conclusion : .....	19
<i>Chapitre 2 : Description du code de calcul SIESTA</i> .....	<b>20</b>
<b><u>1.Introduction</u></b> .....	<b>20</b>
1.1Description du code SIESTA .....	20
1.2L'utilisation de ce programme.....	20
1.3Exécution du code SIESTA .....	21
1.4Fichier de données d'entrées .....	22
1.5Les étiquettes obligatoires : .....	23
1.6Conclusion : .....	23
<i>Chapitre 3 : Description des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés</i> .....	<b>25</b>
<i>1.Généralité sur les clusters : .....</i>	<b>25</b>

1.1.Introduction sur les clusters :	25
1.2.Classification des clusters :	25
1.2.1.Classification selon type de liaisons :	25
1.2.2.Classification selon la taille :	26
<b>2.Nanostructures :</b>	<b>26</b>
2.1.Signification du nano :	26
2.2Définition des nanostructures :	27
<b>3.Phosphore :</b>	<b>27</b>
3.1Historique :	27
3.2.Définition du phosphore :	28
3.3.Propriétés du phosphore :	28
3.3.1.Propriétés physiques :	28
3.3.2Propriétés chimiques :	29
3.4La carte identité du phosphore :	29
<b>4.Métaux de transition :</b>	<b>30</b>
4.1.Introduction sur les métaux de transition	30
4.2Définition :	30
4.3.Caractéristiques générales des métaux de transitions :	31
4.4.Configuration électronique des métaux de transition :	31
4.5.Propriétés des métaux de transition :	32
4.5.1.Propriétés physiques :	32
4.5.2.Propriétés chimiques :	32
<b>5.Le niobium Nb (Z=41) :</b>	<b>33</b>
5.1Définition de niobium :	33
5.2Propriétés physico-chimiques de niobium :	33
<b>6.Conclusion :</b>	<b>34</b>
<i>Chapitre 4 : Description des propriétés physiques des clusters <math>P_{n+1}</math> et <math>NbP_n</math> avec n varie de 1 à 14 atomes</i>	<b>35</b>
<b>1.Introduction.....</b>	<b>35</b>
1.1.Étude des propriétés structurales	35
1.1.1.Propriétés structurales des clusters de phosphore pur $P_{n+1}(n=1-14)$ :	35
1.1.1.1. Description des structures de phosphores purs	37
1.1.2.Propriétés structurales des clusters de phosphore dopés par niobium $NbP_n$ (n=1-14)	43

1.1.2.1. Description des structures de phosphore dopé par un atome de niobium .....	45
1.2. Étude des propriétés électroniques des clusters $P_n$ et $NbP_n$ .....	48
1.2.1.Énergie de cohésion .....	48
1.2.1.1.Interprétation des résultats : .....	49
1.2.2. Gap HOMO-LUMO.....	50
1.2.2.1.Interprétation des résultats : .....	51
1.3. Étude des propriétés magnétiques .....	51
1.3.1.Interprétation des résultats .....	54
<i>2.Conclusion :</i> .....	<b>55</b>
<i>Conclusion générale :</i> .....	<b>56</b>
<i>Référence Bibliographie</i>	

## *Liste des abréviations*

**DFT** : La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

**N<sub>e</sub>** : Nombre d'électrons

**m<sub>e</sub>** : La masse de l'électron ( $m_e=9,1094*10^{-31}$  kg)

**N<sub>n</sub>** : Nombre de noyaux

**Z** : La charge nucléaire

**M<sub>n</sub>** : La masse du noyau

**N** : Le nombre d'atomes

**E** : Énergie du système

**Ψ** : Fonction d'onde du système

**H** : L'Hamiltonien du système (N<sub>n</sub> noyaux et N<sub>e</sub> électrons)

**r<sub>i</sub>** : Les coordonnées des électrons

**R<sub>α</sub>** : Les coordonnées des noyaux

**i, j** : Les indices des électrons

**α, β** : Les indices des noyaux

**T<sub>e</sub>** : Terme d'énergie cinétique des électrons

**T<sub>n</sub>** : Terme d'énergie cinétique des noyaux

**V<sub>ee</sub>** : Terme d'interaction électrons-électrons

**V<sub>en</sub>** : Terme d'interaction électrons-noyaux

**V<sub>nn</sub>** : Terme d'interaction noyaux-noyaux

**BOA** : Approximation de Born-Oppenheimer

**Ψ<sub>n</sub>** : Fonction d'onde nucléaire

**Ψ<sub>e</sub>** : Fonction d'onde électronique

**H<sub>e</sub>** : Hamiltonien électronique

**H<sub>n</sub>** : Hamiltonien nucléaire

**E<sub>n</sub>** : Énergie nucléaire

**E<sub>e</sub>** : Énergie électronique

**ϕ<sub>i</sub>( $\vec{r}_i$ )** : Fonction d'onde mono-électronique

**U<sub>i</sub>( $\vec{r}$ )** : Le potentiel extérieur des noyaux

**V<sub>H</sub><sup>i</sup>( $\vec{r}$ )** : Le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree

**ρ<sub>i</sub>( $\vec{r}$ )** : La densité électronique

**HF** : Hartree-Fock

**TF** : Thomas - fermi



**$E_0$**  : Énergie exacte inter-électronique

**$r$**  : Variable d'espace.

**$\sigma$**  : Variable de spin.

**$V_x(\vec{r})$**  : Le potentiel non local d'échange introduit par Fock

**$V_{\text{ext}}(\vec{r})$**  : Potentiel externe

**$f_i$**  : Le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$ .

**$\rho^\uparrow$**  : La densité associée à l'état de spin up

**$\rho^\downarrow$**  : La densité associée à l'état spin down

**$T_{\text{KS}}$**  : L'énergie cinétique.

**$E_{\text{H}}[\rho]$**  : L'énergie de Hartree

**$E_{\text{XC}}[\rho]$**  : Énergie d'échange corrélation

**LDA** : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

**GGA** : Approximation de gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

**PWGGA** : Perdrew Wang Generalized gradient Approximation

**HF** : Fonction Hybrides

**HH** : Half and Half

**AE** : Fonction d'onde réelle

**PS** : Pseudo fonction

**$r_c$**  : Rayon de coupure

**US** : Pseudo-Potentiels de vanderbilt appelés ULTRA-MOUS

**SIESTA** : Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands of Atoms

**HOMO** : Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (Highest Occupied Molecular Orbitals)

**LUMO** : Orbitale moléculaire inoccupée de moindre énergie (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals)

**PDOS** : Densité d'Etats Partielle des clusters

## *Liste des tableaux :*

**Tableau 3.1** : caractéristiques du phosphore.

**Tableau 3.2** : Propriétés physiques et chimiques de Niobium

**Tableau 4.1** : Symétrie, énergie de liaison  $E_b$  (eV/atom), HOMO-LUMO gap  $\Delta E$ (eV), moment magnétique de spin  $\mu$  ( $\mu_B$ ), Affinité électronique vertical (VEA) (eV), Potentiel d'ionisation Vertical (VIP) (eV), Dureté chimique  $\eta$  (eV) des clusters de phosphore pur of  $P_n$  ( $n=2-15$ ) clusters.

**Tableau 4.2** : Symétrie, énergie de liaison  $E_b$  (eV/atome), HOMO-LUMO gap  $\Delta E$ (eV), moment magnétique de spin  $\mu$  ( $\mu_B$ ), des clusters les plus stables et leurs premiers isomères de  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ) clusters.

**Tableau 4.3** : Symétrie, énergie de liaison  $E_b$  (eV/atome), HOMO-LUMO gap  $\Delta E$ (eV), moment magnétique de spin  $\mu$  ( $\mu_B$ ), Affinité électronique vertical (VEA) (eV), Potentiel d'ionisation Vertical (VIP) (eV), Dureté chimique  $\eta$  (eV) des clusters les plus stables de  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ).

## *Liste des figures :*

**Figure 1.1:** Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4s du Chrome.

**Figure 3.1 :** Illustration de l'échelle nanométrique.

**Figure 3.2 :** Structures des différentes formes de phosphores, blancs, noirs et rouges.

**Figure 3.3 :** Le phosphore blanc et les formes allotropiques qui en découlent.

**Figure 3.4 :** Le tableau périodique des métaux de transition.

**Figure 3.5 :** Le Niobium à l'état solide.

**Figure 4.1 :** Les structures les plus stables des clusters de phosphore pur  $P_{n+1}$  ( $n=1-14$ ).

**Figure 4.2 :** Les structures les plus stables et leurs premiers isomères des clusters de phosphore dopées par un atome de niobium  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ).

**Figure 4.3 :** Évolution de l'énergie de cohésion en fonction de la taille des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ).

**Figure 4.4 :** Évolution du gap humo-lumo en fonction de la taille des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ).

**Figure 4.5 :** Évolution du moment magnétique de spin en fonction de la taille des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ).

**Figure 4.6 :** Densités d'états partielles des clusters :  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $NbP_1$ ,  $NbP_2$ ,  $NbP_5$ .

# **Introduction Générale**

Au cours des dernières années, le développement des nanomatériaux a suivi un réel essor afin de contrôler de nouvelles propriétés physico-chimiques. L'étude de ces propriétés physico-chimiques de nano-objets constitue un domaine émergent de la physique, grâce à l'avènement des techniques de nano-fabrication [1]. Le but de cette miniaturisation ultime est de créer des objets aux propriétés et fonctionnalités nouvelles qui touchent de nombreux secteurs d'activité tels que la communication et l'information, les transports, la sécurité, la santé, l'environnement ... La tendance actuelle est de privilégier l'étude d'objets individuels ou de nano-objets auto-assemblés dont les méthodes d'élaboration permettent une grande qualité de structure et de l'état de surface [2].

Les nanomatériaux, sous forme de poudres, de revêtements ou encore de pièces massives, sont constitués de cristallites dont la dimension est inférieure à 100 nm. Par rapport aux matériaux conventionnels, ils présentent une fraction non négligeable de joints de grains. Cette fraction volumique peut atteindre par exemple 20 % pour des cristallites de 10 nm et une épaisseur de joints de grain de 0.7 nm. Les nanostructures sont obtenues par une très large palette de méthodes physiques, chimiques et mécaniques [3].

Ce mémoire porte sur l'études des propriétés physico-chimiques des nanostructures de phosphore dopées aux métaux de transition dans le but de comprendre le comportement électroniques et magnétiques des clusters phosphore dopés, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les pseudos potentiels implémentés dans le code de calcul SIESTA.

Ce manuscrit se construit autour de quatre chapitres. Le premier chapitre présente la théorie de la fonctionnelle de densité et les pseudo-potentiel. Les différentes techniques de calcul de structure électronique vont être mise au point. Les technique semi empirique et les méthodes basées sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) seront abordés. Nous terminerons ce chapitre par la présentation des pseudos potentiels.

Le deuxième chapitre est consacré pour la description du code de calcul SIESTA. Afin de résoudre les problèmes au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) le code SIESTA est choisie comme le principal code de résolution dans la suite de notre travail. Qui est basé sur la localisation de pseudo-orbitales atomiques, notamment les combinaisons d'orbitales de types fonctions qui permettent d'obtenir un cout calculatoire linéaire avec le nombre d'atomes, rendant ainsi possible la simulation de système de taille importante.

Le troisième chapitre a pour but de donner la description des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés (Phosphore, Niobium (NB), Tantale (Ta)). Dans un premier temps des généralités sur les clusters ont été donnée, et dans la deuxième partie les nanostructures et les

métaux de transition ont été présentés afin de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques.

Enfin, le quatrième chapitre porte sur la description des propriétés physiques des clusters  $P_{n+1}$  et  $Nb P_n$  avec  $n$  varié de 1 à 14 atomes. Une étude des différentes propriétés structurales de phosphores est faite afin de comprendre les propriétés électroniques et magnétiques des clusters de phosphore pur dopé par un seul atome de niobium. A la fin de ce chapitre une analyse des propriétés électroniques notamment l'énergie de cohésion est faite.

# Chapitre I

## La Théorie de la fonctionnelle de densité et les pseudo-potentiels

## 1.Introduction

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux sont fortement liées à la compréhension des systèmes d'électrons et des noyaux en interaction, ces propriétés sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules dites à N corps, La compréhension de ces propriétés passe par la détermination et le calcul des structures électroniques.

Plusieurs techniques de calcul de propriétés électronique ont été mises au point. Nous distinguons pour ce faire deux catégories principales : la première semi-empirique consiste à introduire une modélisation théorique mais nécessite des études expérimentales pour ajuster les valeurs des paramètres de la modélisation. La seconde, l'approche ab initio. Ce dernier décrit toutes les forces agissantes dans un système comme résultantes des interactions coulombiennes entre les charges ponctuelles, noyaux et électrons. La modélisation ab initio repose sur les premiers principes de la physique quantique qui sont déterminés par l'équation de Schrödinger. D'autre part, les méthodes basées sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées par les physiciens et constituent un outil puissant pour prédire les propriétés électroniques, structurales, magnétiques et optiques. Elles sont basées principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Le principe est que la densité électronique remplace la fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger, permettent ainsi d'accéder de manière rigoureuse à la structure électronique qui régit une grande partie des interactions entre atomes.

### 1.1. Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger indépendante du temps est l'équation de base du physico-chimiste théoricien. Elle a permis de trouver l'énergie totale et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Dans un système matériel constitué par  $N_e$  électrons de coordonnées d'espace  $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}$  et de masse  $m_e$  en interaction avec  $N_n$  noyaux de charge  $Z$ , de masse  $M_n$  et de coordonnées d'espace  $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_n}$ . Un tel système, est décrit par la fonction d'onde  $\Psi$ , en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger [4] indépendante du temps qui s'écrit sous la forme (1.1) :

$$H \Psi(r_i, R_\alpha) = E \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (1.1)$$

- $E$  : Énergie de système



- $\Psi$  : fonction d'onde du système.
- $H$  : L'Hamiltonien du système ( $N_n$  noyaux et  $N_e$  électrons)

Où,  $r_i$  ( $i=1, 2, \dots, N_e$ ) représente les coordonnées des électrons et  $R_\alpha$  ( $\alpha=1, 2, \dots, N_n$ ) celles des noyaux,  $H$  est l'opérateur hamiltonien du système ( $N_e + N_n$ ) et s'écrit comme suit :

$$H = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{en}(r, R) + T_n(R) + V_{nn}(R) \\ = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha < \beta}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_\alpha R_\beta} \quad (1.2)$$

Où les indices  $i, j, \alpha, \beta$  se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux

- $T_e$  : terme d'énergie cinétique des électrons
- $T_n$  : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- $V_{ee}$  : terme d'interaction électrons-électrons.
- $V_{en}$  : terme d'interaction électrons-noyaux.
- $V_{nn}$  : terme d'interaction noyaux-noyaux.
- $r_i$  : les coordonnées des électrons
- $R_\alpha$  : les coordonnées des noyaux.
- $m_e$  : la masse de l'électron
- $M_n$  : la masse de noyau
- $Z$  : la charge nucléaire
- Les deux termes  $T_e$  et  $T_n$  de l'équation précédentes, représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, respectivement. Les trois termes  $V_{ee}$ ,  $V_{en}$  et  $V_{nn}$  représentent les interactions électrostatiques électron-électron, électron-noyau et l'interaction noyau-noyau respectivement

En détail, le développement de l'Hamiltonien  $H$  du système s'écrit [5] :

$$H\Psi(r_i, R_\alpha) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha < \beta}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_\alpha R_\beta} \right] \Psi(r_i, R_\alpha) \\ = E \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (1.3)$$

Le potentiel  $v_{ee}$  varie selon la loi  $(1/r_{ij})$ , et la solution analytique est très compliquée ce n'est même pas possible, ce qui signifie que les coordonnées des différents électrons ne sont pas indivisibles, ce problème est appelé " problème à N corps " Pas de solution analytique pour cela, plusieurs

chercheurs ont proposé plusieurs méthodes afin de résoudre ce problème et réduire le nombre de degrés de liberté

## 1.2. Approximations fondamentales

### 1.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer (BOA)

Selon Born-Oppenheimer [6], le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée permettra de réduire la complexité en ramenant le problème de  $N_e + N_n$  particules à celui de  $N_e$  électrons. Cette approximation exploite la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Car ces derniers étant à plus 1836 fois plus lourdes que les électrons, ils se déplacent beaucoup moins vite que les électrons. Ainsi, les électrons suivent quasi instantanément le mouvement des noyaux.

La fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$  du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Psi_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (1.4)$$

Où :  $\Psi_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$  la fonction d'onde électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position

$$\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système donné par l'équation (1.2), peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_n \quad (1.5)$$

Où  $H_e$  et  $H_n$  désignent respectivement les Hamiltoniens électronique et nucléaire. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (1.6)$$

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha<\beta}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (1.7)$$

Le mouvement des électrons est découplé de celui des noyaux et l'équation de Schrödinger du système se sépare en deux équations :

#### 1. Équation de Schrödinger nucléaire :

$$H_n \Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = E_n \Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (1.8)$$

2. Équation de Schrödinger électronique :

$$H_e \Psi_e (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) = E_e \Psi_e (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (1.9)$$

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais la présence du terme bioélectronique associé à l'interaction électron-électron rend la résolution analytique de cette équation impossible. Alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation

**1.2.2. Approximation de Hartree**

En 1927, Hartree [7] propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électronique. Cette approximation, dite de champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction à N-corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le restant des électrons. Mathématiquement, on parle de séparation des variables électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono électronique  $\phi_i (\vec{r}_i)$  :

$$\Psi_e (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \prod_{i=1}^{Ne} \phi_i (\vec{r}_i) \quad (1.10)$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (1.6), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{Ne} \left( -\frac{\hbar^2}{2me} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i < j}^{Ne} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{Nn} \frac{Z\alpha e^2}{|\vec{r}_i - R\alpha|} \right) \quad (1.11)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à  $N_e$  électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron suivant :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2me} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \phi_i (\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i (\vec{r}_i) \quad (1.12)$$

$$U_i(\vec{r}) = -\sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{Nn} \frac{Z\alpha e^2}{|\vec{r}_i - R\alpha|} \quad (1.13)$$

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \sum_{j>i}^{Ne} \frac{\rho(\vec{r}') e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.14)$$

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} |\phi_j (\vec{r})|^2 \quad (1.15)$$

$U_i(\vec{r})$  : le potentiel extérieur des noyaux

$V_H^i(\vec{r})$  : le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree

$\rho_i(\vec{r})$  : la densité électronique

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. En effet, les électrons sont des particules identiques indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli [8]. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.

### 1.2.3. Approximation de Hartree-Fock (HF)

La théorie de Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons dans un système. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles (dite de Fermi) est décrite par la méthode Hartree-Fock. Par ailleurs, la corrélation de Coulomb est due à la répulsion électrostatique entre les électrons. L'énergie de corrélation représente la différence entre les résultats obtenus en HF et ceux de la solution exacte de l'équation de Schrödinger.

On peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres, donc le terme de répulsion inter-électronique est trop grand et l'énergie de HF est supérieure à  $E_0$  (l'énergie exacte). Cette différence, peut être importante, est prise en compte dans les méthodes post-Hartree-fock. Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas traité par la méthode HF et se partagent en deux catégories.

Dans l'approximation de Hartree, le mouvement des électrons est supposé non corrélé. En 1930, Fock [9] a montré que la fonction d'onde de Hartree (1.10) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non-local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est alors remplacée par un déterminant dit de Slater construit sur les fonctions d'ondes mono-électroniques  $\phi_i(\vec{r},\sigma)$

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

- Avec :

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

- Où  $r$  et  $\sigma$  sont les variables d'espace et de spin.

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.17)$$

Où  $V_x(\vec{r})$  est le potentiel non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur  $\phi_i(\vec{r}_i)$  :

$$V_x(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i}^{Ne} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (1.18)$$

Le système d'équations (1.12) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend de la fonction d'onde.

En principe l'approximation de Hartree Fock pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

Les équations de Hartree-Fock sont, de ce fait, très difficiles à résoudre notamment pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons.

### 1.3. La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique qui permet d'étudier la structure électronique (en principe de manière exacte). En raison de leur application possible à des systèmes de tailles très variées (allant de quelques atomes à plusieurs centaines), elle est utilisée dans les calculs quantiques (en physique de la matière condensée et en chimie quantique) [10].

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde poly-électronique ( $3n$  variables électroniques) par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Le principe de la DFT consiste en un passage du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono-corps (si on considère les problèmes de spin on aura un problème bi-corps) à l'aide de paramètre de la densité électronique. La DFT repose sur la connaissance de la densité électronique. Elle a pour but de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle est basée sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn

#### Théorème 1 :

L'énergie totale  $E$  d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho_i(\vec{r})$  :

$$E(V_{ext}(\vec{r})) = E(\rho_i) \quad (1.19)$$

#### Théorème 2 :

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

$$E(\rho_0) = E_{min}(\rho_i) \quad (1.20)$$

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

Sans considération de spin des électrons, la densité s'écrit comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\Psi_i(r)|^2 \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = N_e \quad (1.21)$$

Où :

$f_i$  : est le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$ .

$N_e$  : est le nombre d'électrons

Pour étudier les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer les sommations de l'équation en deux parties :

$$\rho_i(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) = \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\Psi_i^{\uparrow}(r)|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\Psi_i^{\downarrow}(r)|^2 \quad (1.22)$$

Où :

$\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités associées aux états de spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ) avec  $N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$ .

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham.

### 1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et kohn

#### ➤ Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

Dans le cas d'un système d'électrons en interaction avec un potentiel externe  $V_{ext}$  ce même potentiel est déterminé (à une constante près) par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_i$

$$E = E(\rho_i) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T_e + V_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \quad (1.23)$$

Avec :

- $T_e$  : l'énergie cinétique d'électron
- $V_{ee}$  : potentiel d'interaction électron-électron
- $V_{ext}$  : potentiel extérieur

La densité électronique de l'état fondamental est la seule fonction requise obtenir toutes les propriétés électroniques du système en interaction avec le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ . Par conséquent, nous pouvons définir la fonction générale de densité électronique.

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = F_{HK}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r) dr^3 \quad (1.24)$$

➤ **Deuxième Théorème de Hohenberg et kohn**

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie  $E[\rho(r)]$  peut être définie pour tout système d'électrons pour un  $V_{ext}$  donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à  $\rho(r)$ , et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte [11].

$$\left. \frac{dE(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho = \rho_0} = 0 \quad (1.25)$$

Alors :

$$E[\rho(r)] = V_{Ne}[\rho(r)] + T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.26)$$

La fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(r)]$  est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(r)]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variation pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(r)]$ .

**1.3.2. Équations de Kohn et Sham**

En 1965, Kohn et Sham [12], ont utilisé la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger, par remplacement du système à plusieurs corps par un système simple de plusieurs particules sans interaction (particules indépendantes). Ces deux systèmes ont la même densité électronique  $\rho(r)$  à l'état fondamental. Kohn et Sham proposèrent d'écrire la fonctionnelle comme suit :

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (1.27)$$

La densité de Kohn Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.28)$$

Avec :

$T_{KS}$  : L'énergie cinétique.

$E_H[\rho]$  : l'énergie de Hartree :

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.29)$$

$E_{XC}[\rho]$  : est l'énergie d'échange-corrélation. C'est de cette énergie et de la qualité de la fonctionnelle que dépend la bonne description de la densité électronique.

### 1.3.3. Les approximations en DFT

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et corrélation. Différents types d'approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été utilisées. On peut les regrouper essentiellement en trois types qui sont Approximation de la Densité Locale (LDA), approximation de gradient généralisé (GGA), les fonctionnels hybrides.

### 1.4. Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation ( $E_{XC}[\rho]$ ), dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de retrouver convenablement les propriétés étudiées. Donc, on utilise un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle, nous ne donnerons pas une description détaillée de ces relations mathématiques, mais disons simplement qu'elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories :

- Les conditions de signes : les énergies d'échange - corrélation doivent toujours être négatives.
- Les relations d'échelle : les fonctionnelles doivent conserver l'énergie dans un changement d'unité de longueur.
- Les comportements asymptotiques : lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers l'infini, l'énergie d'échange et de corrélation doit respecter certains comportements. Il en est de même aux courtes distances.
- Les règles de somme : la fonctionnelle peut s'exprimer de façon exacte comme suit :

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int \frac{\rho_{\sigma}(r)}{|r-r'|} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r, r') dr dr' \quad (1.30)$$

$h_{xc}$  est la fonction de trou d'échange-corrélation.

- la limite de densité homogène : lorsque la densité est homogène, on doit retrouver la fonctionnelle LDA.



### 1.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ , Kohn et Sham ont proposé l'approximation de la densité locale (LDA). Dans le cadre de cette approximation, on suppose que la densité électronique varie lentement en fonction de  $r$  et peut être considéré :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \mathcal{E}_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (1.31)$$

$\mathcal{E}_{xc}$  : est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité. Le potentiel d'échange –corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA} = \mathcal{E}_x[\rho(r)] + \mathcal{E}_c[\rho(r)] \quad (1.32)$$

La forme exacte de l'énergie d'échange est connue :

$$\mathcal{E}_x^{hom}[\rho(r)] = -C_x \rho^{\frac{1}{3}}(r) \quad (1.33)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (1.34)$$

L'approximation LDA, permet d'obtenir de bons résultats en utilisant les résultats d'un gaz d'électron homogène dont la densité de ce dernier est égale à celui d'un gaz d'électron inhomogène, mais elle ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes. Ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals. Ainsi différentes améliorations ont été proposées. Une première extension consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange corrélation, l'ajout de ce degré de liberté permet en effet une plus grande flexibilité qui peut améliorer les approximations pour les systèmes polarisés. Une autre démarche consiste à aller au-delà de l'approximation locale.

### 1.4.2. Approximation de gradient généralisé (GGA)

Pour permettre de décrire avec plus de précision les milieux inhomogènes, il était nécessaire de passer au-delà de l'approximation du gaz d'électrons homogène. Pour les interactions dites non-locales ont une dépendance en  $\rho$  et en  $\nabla(\rho(r))$  (d'où le nom « Generalized Gradient Approximation ». D'une façon générale, elles peuvent être décrites par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho, \nabla(\rho(\vec{r}))] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (1.35)$$

Cette approximation améliore les résultats en utilisant une énergie d'échange et de corrélation qui dépend du gradient, dans le but de mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Elle est mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules et des solides.

De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation tels que : Langret et Perdew [13], Langret et Mehl [14], Huand et Langret [15], Perdew [16], Perdew et Wang [17], Becke [18], Perdew, Wang et Becke [19] et Perdew, Burk et Ernzerhof [20]. Cette dernière est connue sous le nom de PBE.

Plusieurs expressions ont été proposées pour la fonction (GGA)

- la fonctionnelle d'échange-corrélation PWGGA (Perdrew Wang GGA) [21], [22].
- la fonctionnelle d'échange Becke [23] [24] et de corrélation LYP (Lee, Yang, Parr).
- la fonctionnelle optimisée sur et pour corriger les calculs HF (donc totalement non locale). Colle Salvetti [25] [26].

### 1.4.3. Les fonctionnels hybrides

À grande distance, LDA et GGA sont inadaptées de décrire les interactions électroniques, d'où la nécessité d'introduire de nouvelles fonctionnelles dites hybrides (introduite en 1993 par Axel Becke). Ces fonctionnelles sont composées d'une somme de type d'échange et de corrélation contiennent les deux types : l'échange de DFT (c-à-d. une pièce de LDA et une pièce de GGA) et un type de Hartree – Fock d'échange calculé à partir des orbitales. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés.

**La première fonctionnelle proposée est HH (half and half).**

$$E_{xc}^{HH} = \frac{1}{2}(E_x^{HF} + E_c^{DFT}) \quad (1.36)$$

$E_c^{DFT}$  Est un type LDA ou GGA

L'objectif des méthodes utilisant des fonctionnels hybrides est de mélanger les énergies d'échanges calculées de manière exacte comme dans la méthode HF avec celles obtenues par des méthodes de la DFT afin d'obtenir le meilleur résultat dans la description du système. Les fonctionnelles les plus utilisées sont connues sous le nom de Becke -3-paramètre r, Lee, Yang. B3LYP

### 1.5. Pseudo-potentiels

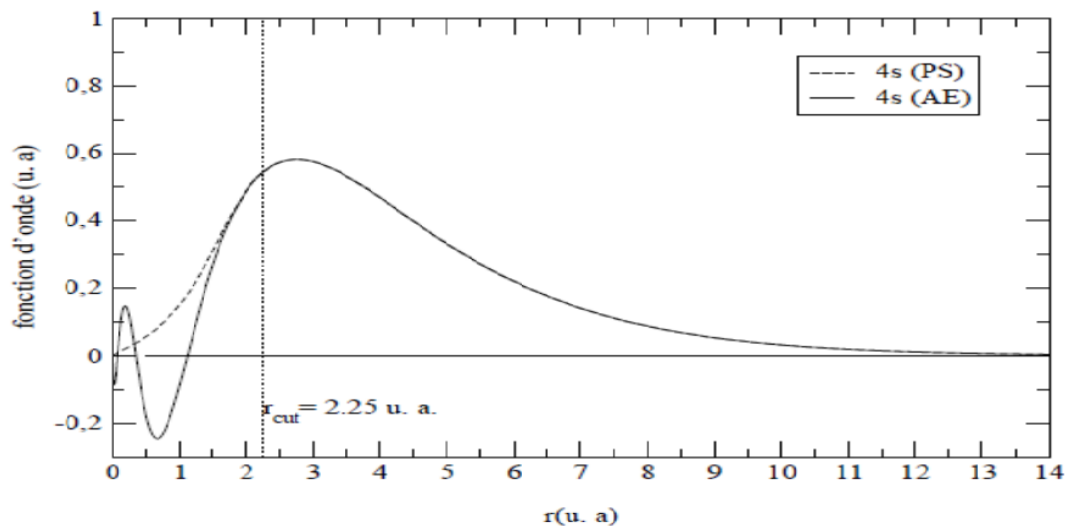
A l'aide des concepts développés jusqu'à présent, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque. Le problème étant que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d des métaux de

transition, Qui vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Or dans la plupart des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [27] [28].

Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo-potentiel [29]

Les fonctions d'ondes réelles associées aux électrons de valence oscillent très rapidement dans la région de cœur et possèdent beaucoup de nœuds. L'orthogonalisation et la description de fonctions nécessitent un grand nombre de fonctions de base. Ce qui rend les calculs trop lents

La théorie du pseudo-potentiel à été mise au point pour les solides par Herring en 1940 [30], l'idée de cette approche est de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. On remplace la fonction d'ondes réelle (AE) par un pseudo fonction (PS), qui au-delà d'un certain rayon  $r_{\text{cut}}$  dit rayon de coupure, elles coïncident avec les fonctions d'ondes réelles. Ceci de façon à ce que les pseudo-fonctions d'onde n'aient pas de nœud dans la région du cœur figure (1.1) :



**Figure 1.1-** Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4s du Chrome.

La transférabilité d'un pseudo-potentiel est un élément essentiel à prendre en compte lors de sa génération. Un pseudo-potentiel doit pouvoir être utilisé dans différents environnements, tout en donnant la meilleure approximation possible du système modélisé.

La transférabilité d'un pseudo-potentiel est très influencée par le choix de  $rc$  « petit » plus la capacité de transférabilité du pseudo-potentiel sera assurée.

Donc le pseudo potentiel permet d'une part de limiter le nombre d'électrons et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de la fonction d'onde du système, et cela réduirait considérablement les calculs numériques.

Grandes familles de pseudo-potentiels ont ainsi été créées : les pseudo-potentiels dits à norme conservée introduits par Hamann et al. [31], les pseudo-potentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US [32] et les Pseudo-potentiels “dual-espace gaussian” introduits par Goedecker et al. [33] [34].

Pour satisfaire au mieux du critère de transférabilité et de la conservation de la charge dans la région de Trois cœur, des pseudo-potentiels à norme conservée ont été élaborés.

### 1.5.1. Les pseudo-potentiels à norme conservée

Cette famille correspond -à des pseudo-potentiels dits à norme conservée (la pseudo fonction d'onde correspondante est normalisée). Ces pseudo-potentiels modernes sont construits selon une méthode proposée par Hamann [35] en 1979, et systématisée par Bachelet et al. [36].

Pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, le pseudo-potentiel conduit aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres appelées pseudo-fonctions aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un rayon de coupure  $rc$

Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques  $(n, l, m)$ . Les orbitales atomiques  $\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  et les pseudo-orbitales  $\phi_{nlm}^{ps}(r, \theta, \varphi)$  s'écrivent :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \tag{1.37}$$

$$\phi_{nlm}^{ps}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{ps}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \tag{1.38}$$

Où  $R_{nl}(r)$ , est la partie radiale et  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  la partie angulaire.

Le pseudo-potentiel à norme conservée respecte les conditions suivantes :

1-égalité des valeurs propres pseudo (PS) de l'Hamiltonien associées à  $R_{nl}^{ps}(r)$  et réelles (AE) associées à  $R_{nl}(r)$  pour une configuration électronique de référence donnée :

$$E_{nl}^{ps} = E_{nl} \tag{1.39}$$

2-les fonctions d'ondes réelles  $R_{nl}(r)$  et pseudo  $R_{nl}^{ps}(r)$  sont égales au-delà du rayon de coupure  $r_c$  choisi :

$$R_{nl}^{ps}(r) = R_{nl}(r) \quad \text{Pour } r > r_c \quad (1.40)$$

- 1- la pseudo-fonction d'onde  $R_{nl}^{ps}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'onde.
- 2- 4- les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme):

$$\int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}^{ps}(r)]^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}(r)]^2 \quad (1.41)$$

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  $r > r_c$

La pseudo-fonction d'onde  $R_{nl}^{ps}(r)$ , qui satisfait aux quatre conditions précédentes, donnent une densité de charge identique à la densité de charge réelle.

Ces conditions permettent d'obtenir des pseudo-potentiels de bonne qualité, mais laissent une grande liberté de choix dans la région de cœur. De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels à norme conservée, ont donc été créées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont :

La méthode de Kerker [37] qui utilise une fonction analytique pour représenter les orbitales de valence dans la région de cœur et la méthode de Troullier et Martins [38].

➤ **Méthode de Kerker**

En 1980, Kerker [37] introduit une nouvelle classe de pseudo-potentiels à norme conservée dans lesquels les pseudo-fonctions d'onde  $R_{nl}^{ps}(r)$  s'écrit sous la forme analytique suivante

$$R_{nl}^{ps}(r) = \begin{cases} r^l e^{\rho(r)} & \text{pour } r < r_c \\ R_{nl}(r) & \text{pour } r > r_c \end{cases} \quad (1.42)$$

Avec  $p(r)$  décrit par un polynôme de 4<sup>ème</sup> degré

$$P(r) = \lambda_0 + \lambda_1 r + \lambda_2 r^2 + \lambda_3 r^3 + \lambda_4 r^4$$

Le paramètre  $\lambda_1$  est pris égale à zéro pour que  $\frac{p'(r)}{r}$  et le pseudo-potentiel écranté noté  $V_{scr}^{ps}[\rho(r)]$  ne présentent pas de singularité à l'origine. Kerker a proposé des critères qui permettent de

déterminer les paramètres  $\lambda_0$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  et  $\lambda_4$  de façon à satisfaire au critère de conservation de la norme ainsi qu'aux critères supplémentaires suivants :

- 1- La fonction d'onde réelle  $R_{nl}(r)$  et la pseudo-fonction d'onde  $R_{nl}^{ps}(r)$  doivent avoir les mêmes valeurs propres.
- 2- La pseudo-fonction d'onde ne doit pas avoir de nœuds et doit être égale à la fonction d'onde réelle pour  $r > r_c$ .
- 3- La pseudo-fonction d'onde, sa première et sa seconde dérivée doivent être continues en  $r = r_c$ .
- 4- La pseudo-fonction d'onde obtenue est ensuite injectée dans l'équation radiale de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr}^{ps}[\rho(r)]\right] R_{nl}^{ps}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}^{ps}(r) \quad (1.43)$$

La méthode utilisée par Kerker consiste à définir une pseudo-fonction d'onde  $\phi_l^{ps}(r)$ , ayant les propriétés désirées pour chaque atome ensuite à inverser l'équation de Schrödinger afin de déterminer le potentiel  $V_{scr}^{ps}[\rho(r)]$  pour lequel  $\phi_l^{ps}(r)$  est une solution d'énergie  $E$ . La fonction d'onde égale la vraie fonction au-delà de  $r_c$  et prend la forme d'une fonction analytique paramétrée à l'intérieur de la région du cœur. Le potentiel ainsi obtenu pour chaque  $l$  s'écrit :

$$V_{scr}^{ps}[\rho(r)] = E_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{ps}(r)] \quad (1.44)$$

La forme analytique de la pseudo-fonction d'onde proposée par Kerker nous donne un pseudo potentiel sous la forme suivante :

$$V_{scr}^{ps}[\rho(r)] = \begin{cases} \epsilon_0 + \frac{l+1}{r} p'(r) + p''(r) + [p'(r)]^2 & r < r_c \\ V_l(r) & r > r_c \end{cases} \quad (1.45)$$

Où  $V_l(r)$ , est le potentiel réel (AE).

Dans cette approche, nous recherchons des pseudo-potentiels en quelque sorte optimisés, c'est-à-dire qui minimisent le nombre de fonctions de base. Ils doivent en outre être transférables, c'est-à-dire utilisables dans différents environnements chimiques. Une approche qui puisse assurer l'optimisation des pseudo-potentiels consiste à mettre  $p(r)$  sous la forme d'un polynôme du Nième degré :

$$p(r) = \lambda_0 + \sum_{n=1}^N \lambda_n r^n \quad (1.46)$$

Avec  $N$  pris égale à 4 et  $1$  pris égale à 0.

Afin de générer des pseudo-potentiels locaux de plus en plus élaborés, une amélioration a été proposée par Troullier et Martins [38]

➤ Méthode de Troullier-Martins

. Troullier et Martin <sup>35</sup>[35] ont étendu la méthode de Kerker dans l'optique de rendre la fonction d'onde aussi douce que possible, en utilisant un polynôme d'ordre plus élevé et en égalant plus de dérivées de la fonction d'onde.

$$P(r) = \lambda_0 + \sum_{\alpha=1}^6 \lambda_{2\alpha} r^{2\alpha} \quad (1.47)$$

Où les coefficients  $\lambda_0, \lambda_2, \lambda_4, \lambda_6, \lambda_8, \lambda_{10}$  et  $\lambda_{12}$ , doivent être calculés de manière à conserver la norme.

Dans ce schéma, nous assurons la continuité de la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point  $r_c$ . De plus, nous assurons à la dérivée des pseudo-potentiels ainsi qu'à celle des pseudo-fonctions d'onde d'être nulles à l'origine. Les pseudo-potentiels ainsi construits, sont assez lisses et convergent rapidement dans l'espace réciproque.

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Kohn et Sham pour déterminer le potentiel de l'ion écranté  $V_{scr\ell}^{ps}$ :

$$V_{scr\ell}^{ps} = E_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{ps}(r)] \quad (1.48)$$

Enfin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital  $\ell$  est obtenu en soustrayant les potentiels de Hartree  $V_H[\rho(r)]$  et celui d'échange-corrélation  $V_{xc}[\rho(r)]$  des électrons de valence, dans le pseudo-potentiel écranté :

$$V_l^{ps}(r) = V_{scr\ell}^{ps}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)] - V_{xc}[\rho(r)] \quad (1.49)$$

Maintenant, il reste à choisir une configuration électronique de référence à partir de laquelle, il faut générer des pseudo-potentiels transférables. Comme le montre l'équation (1.49), le pseudo-potentiel dépend de la valeur de l'énergie  $E_{nl}$ , qui peut être différente d'une configuration électronique à une autre.

Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de construire plusieurs pseudo-potentiels à partir de configurations différentes et effectuer des tests sur les propriétés physiques de systèmes

simples. A partir de là, on pourra avoir une idée sur les états de valence à inclure, la configuration correspondante ainsi que les rayons de coupures  $r_c$ .

## 1.6. Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons défini l'équation de Schrödinger à  $N_e$  électrons et  $N_n$  noyaux ( $N$  particules) en interactions dont la solution est impossible à résoudre, ensuite nous avons présenté trois approximations fondamentales pour réduire la complexité et faciliter la résolution de cette équation. Mais le problème la première approximation quand nous avons utilisé (approximation de Born-Oppenheimer) la présence du terme biélectronique associé à l'interaction électron-électron rend la résolution analytique impossible c'est pour cela nous avons utilisé l'approximation de Hartree qui permet de calculer des fonctions polyélectroniques, la solution de cette approximation ne correspond pas tout à fait la réalité, après nous avons utilisé l'approximation de Hartree-Fock qui ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons dans un système. Le problème de cette dernière fait du caractère non local du potentiel d'échange, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre les électrons de spins antiparallèles et les équations de cette approximations très difficiles à résoudre les systèmes qui a un très grand nombres d'électrons nous avons aussi décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est connue comme une méthode qui réduisant un problème à  $N$  corps à un problème à mono-corps, cette théorie repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie fonctionnelle électronique. Obéit au principe variationnelle et à la fin de ce chapitre nous avons cité les conditions sur la fonctionnelle d'échange corrélation qui contient deux approximations (approximation de densité locale LDA et approximation de gradient généralisé GGA) et les fonctions hybrides et nous avons terminé ce chapitre par le théorème des pseudo-potentiels exactement les pseudo-potentiels à norme conservée.



# **Chapitre II**

**Description du code de calcul SIESTA**

## 1.Introduction

Le code que nous avons utilisé ‘SIESTA’ (Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands of Atoms) est un code informatique qui permet de résoudre les problèmes au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces problèmes sont en général relatifs aux propriétés de l’état fondamental, qui veut dire : un acronyme pour l’initiative pour des simulations électroniques avec des milliers atomes. C’est un code qui utilise une base localisée de pseudo-orbitales atomiques, notamment les combinaisons d’orbitales de types fonctions qui permettent d’obtenir un coût calculatoire linéaire avec le nombre d’atomes, rendant ainsi possible la simulation de système de taille importante [39].

### 1.1. Description du code SIESTA

- C’est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée celle des pseudo-potentiels très facile à utiliser et très efficace ce code est caractérisé par :
- Il emploie la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec un potentiel d’échange et de corrélation modélisé soit dans l’approximation de la densité locale (LDA) ou l’approximation du gradient généralisé (GGA).
- Il utilise des pseudo-potentiels sous la forme (Kleinman-Bylander) entièrement non local.
- L’ensemble de base est une combinaison linéaire très générale et flexible des orbitales atomiques.
- SIESTA est écrit en fortran 90 en particulier, la mémoire est assignée dynamiquement, tellement il n’est pas nécessaire recompiler le programme quand la taille de problème change [39].

### 1.2. L’utilisation de ce programme

Ce programme permet de calculer généralement :

- Les propriétés structurales.
- Les propriétés électroniques et magnétiques.
- Les propriétés optiques.

- L'énergie totale est partielle.
- Les forces atomiques.
- Les tenseurs des contraintes.
- Le moment dipolaire électrique.
- La densité électronique.
- Constante de la température de dynamique moléculaire.
- Les populations atomiques, orbitales et l'énergie de Mulliken.

### 1.3. 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 SIESTA une autre donnée est nécessaire c'est bien le pseudo potentiel, qui est donné sous forme d'un fichier d'extension «. **vps** » ou «. **psf** » de type ASCII. Ces derniers types donnent des mêmes résultats car ils sont équivalents, seulement le fichier ASCII est transportable et plus lisible. A la fin de l'exécution du programme SIESTA, on trouve un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution tels que :

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

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

#### 1.4. Fichier 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 où ce fichier est écrit et qui est développé par Alberto Garcia et José M. Soler. Ce format lit les données dans n'importe quel ordre ou il les omises en faveur des valeurs par défaut. Le fichier FDF est basé sur les règles suivantes :

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

- Les étiquettes fdf peuvent transmettre plusieurs informations à SIESTA dans le fichier d'entrée. Presque toutes ces étiquettes sont facultatives ; pour les étiquettes non disponibles le programme SIESTA assignera une par défaut si nécessaire.

### 1.5. 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 présent 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 spécifié les différentes espèces, il convoque un nombre pour identification. Dans le code SIESTA, les différents atomes sont reconnus par leurs numéros atomiques correspondants.
- **AtomicMass** : C'est un bloc data qui nous permet d'introduire à chaque espèce chimique sa masse atomique. On suppose une masse normale correspondante au numéro atomique, si on ne trouve pas l'index des espèces dans le bloc. Si on n'a pas introduit ce dernier, le programme choisi pour chaque espèce une masse atomique naturelle. Toutes les espèces se caractérisent par une ligne, qui contient deux nombres (entier et réel), le premier indique le numéro d'espèce et le deuxième indique la masse atomique.
- **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).

### 1.6. Conclusion:

Les premiers calculs de premiers principes dans différents domaines de physique, chimie, sciences des matériaux et même en biologie et en géologie dû à l'approximation de l'outil informatique qui contient plusieurs codes et parmi ces code on cite le code SIESTA qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) utilisant des pseudo-potentiels à

norme conservées, et dans ce chapitre nous avons décrit les différentes utilisations, l'exécution, les fichiers de données d'entrées et les étiquettes obligatoires de ce programme.

# **Chapitre III**

**Description des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés**

## 1. Généralité sur les clusters

### 1.1. Introduction sur les clusters

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

L'étude des clusters est devenue un champ de recherche très actif pendant la dernière décennie. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude des propriétés physico-chimiques des clusters. L'intérêt de l'étude des clusters résulte de leurs champs d'applications importants. Les dimensions très petites donnent naissance à des propriétés largement différentes de celles des matériaux massifs.

Les clusters ont un comportement spécial, différent des solides, des liquides et de gaz. Ils peuvent être traités comme une nouvelle classe de matériaux. L'étude des propriétés physiques et chimiques des clusters est devenue, donc, un axe de recherche très intéressant et plusieurs chercheurs ont consacré leurs efforts à dévoiler les différentes caractéristiques qui peuvent être utilisées dans plusieurs applications technologiques récentes.

### 1.2. Classification des clusters

#### 1.2.1. Classification selon type de liaisons

Cinq types de liaisons atomiques existent entre les éléments simples :

- Van Der Waals (gaz rares, liaisons très fragiles)
- Métallique (métaux)
- Covalente (semi-conducteurs, C, Si etc...)
- Ionique (halogénisés des alcalins, électronégativité très différente)
- Liaison hydrogène (eau, structures organiques)

Pour un cluster d'atomes identiques, le type de liaison est essentiellement fonction de sa place dans le tableau de Mendeleïev, c'est-à-dire de sa configuration électronique (en effet, la configuration électronique de chaque atome va déterminer le type de liaison qu'il pourra engager avec ses voisins). Ces liaisons peuvent être décrites à l'aide d'une base d'orbitales atomiques par exemple s, p, d,..., ou avec des orbitales hybrides, constituées de combinaisons linéaires des orbitales précédentes.



### 1.2.2. Classification selon la taille

Le nombre d'atomes qui constituent le cluster a une influence directe sur sa taille.

Lorsque le nombre « n » augmente la taille du cluster augmente et vice versa.

- Microclusters (n = 2 à 12)
- Petits clusters (n = 13 à 100)
- Grands clusters (n = 100 à 2000)
- Petites particules (n > 2000)

## 2. Nanostructures

### 2.1. Signification du nano

Le préfixe "nano" vient du grec Nanos, qui signifie "nain". Il divise par un milliard l'unité dont il précède le nom. Un nanomètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$ ) est ainsi 30 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu. Un atome d'hydrogène mesure environ 0,1 nm. La différence de taille entre un atome et une balle de tennis est la même qu'entre cette balle et la Terre. Un tel changement d'échelle permet de comparer l'exploration de "l'infiniment petit" à celle de "l'infiniment grand" [40].

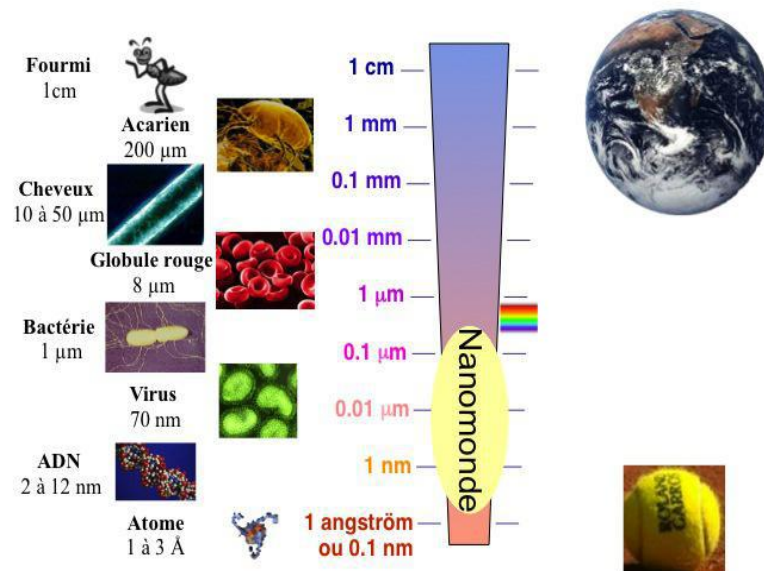


Figure 3.1 : Illustration de l'échelle nanométrique.

## 2.2. Définition des nanostructures

Les nanostructures décrivent la structure des nanomatériaux constituée de grains contenant aux plus quelques dizaines de milliers d'atomes et dont les dimensions ne dépassent pas 100 nanomètres. En raison de leurs propriétés spécifiques, les nanomatériaux trouvent des applications dans de nombreuses branches de l'industrie.

Selon la définition officielle de la Commission européenne, il s'agit : « d'un matériau soit naturel, soit formé accidentellement, soit manufacturé et constitué de particules libres ou sous forme d'agrégat ou d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. » [40].

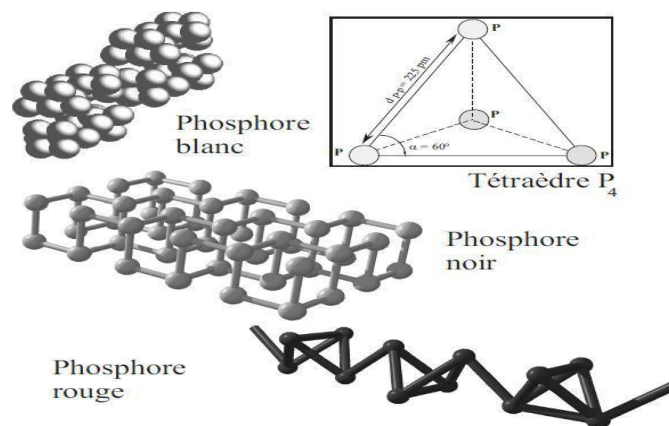
## 3.Phosphore

### 3.1. Historique

Le phosphore fut découvert par Hennig Brand en 1669. Cet alchimiste à découvert par pur hasard le 13<sup>ème</sup> élément connu du tableau périodique qui est le phosphore.

Le terme le plus connu « Phosphore » vient du grec "phôs" qui veut dire « lumière " et de "phero" qui signifie "porter".

Le phosphore est un élément chimique non métallique [41]. Dans sa phase solide, le phosphore élémentaire se présente sous trois formes (Figure 3.2). Le phosphore blanc est constitué de tétraèdres P<sub>4</sub>. Le phosphore rouge est constitué de chaînes de tétraèdres, moins réactif que le phosphore blanc et non-toxique. Le phosphore noir existe sous deux formes : cristalline ou amorphe, sa forme cristalline orthorhombique ou rhomboédrique [42]



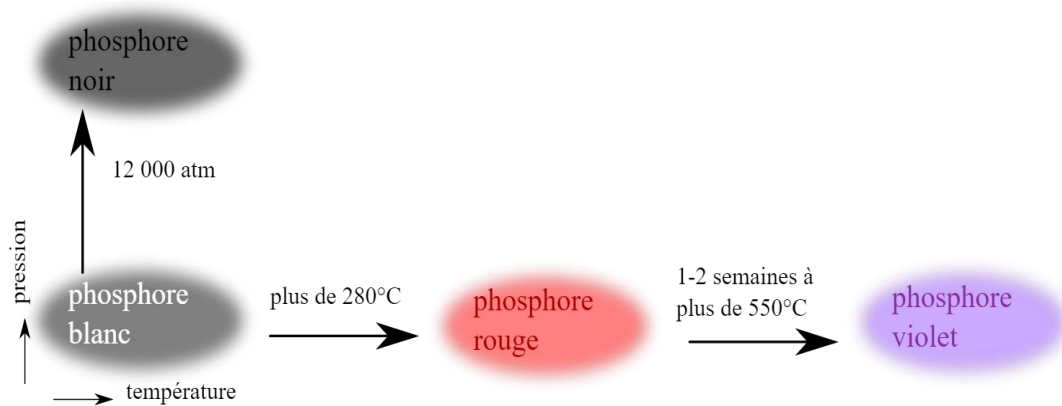
**Figure 3.2 :** Structures des différentes formes de phosphores, blancs, noirs et rouges.

### 3.2. Définition du phosphore

Le phosphore [43] [44] [45] est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole P et de numéro atomique 15 et de masse atomique 31.

Le phosphore est un solide blanc ambré cristallisé dans le système cubique, phosphorescent, inflammable et toxique, exposé à la lumière (ou chauffage) prend une couleur rouge thermodynamiquement plus stable devient un amorphe on le chauffant à 550°C celui-ci prend sa couleur devient violet, leurs propriétés physiques sont différentes.

Une autre variété allotropique de phosphore qui présente des similitudes avec la structure du graphite (noir, conducteur d'électricité, feuilletés) obtenu par chauffage sous haute pression du phosphore blanc on peut voir ça sur la figure (3.3), on peut l'utiliser pour créer des circuits électroniques.



*Figure 3.3 : Le phosphore blanc et les formes allotropiques qui en découlent.*

### 3.3. Propriétés du phosphore

#### 3.3.1. Propriétés physiques

- Les phosphores blancs et rouges ont une structure quadratique.
- Le phosphore blanc est constitué de molécules tétraédriques P<sub>4</sub>. C'est un corps toxique qui s'oxyde lentement à l'air à température ambiante.
- Le phosphore blanc est un solide incolore ou blanc quand il est pur. Il se présente plus généralement sous l'aspect d'un solide jaune ambré.

- Le phosphore rouge se présente habituellement sous la forme d'une poudre ou de cristaux de couleur rouge-brun, inflammable à l'air à des températures voisines de 250°C.
- Le phosphore noir se présente sous la forme d'une poudre ou de cristaux noirs qui s'enflamment à l'air à des températures voisines de 400°C.

### 3.3.2. Propriétés chimiques

- La configuration électronique du phosphore à l'état fondamental [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup>
- Le phosphore blanc est un produit très réactif. Il s'enflamme spontanément au contact de l'air
- Il peut réagir vivement avec les halogènes (fluor, chlore, chrome)
- Le phosphore rouge et surtout le phosphore noir sont moins réactifs que le phosphore blanc

### 3.4. La carte identité du phosphore :

On peut résumer quelques caractéristiques du phosphore dans le tableau ci-dessous :

*Tableau 3.1 : caractéristiques du phosphore*

Symbole	P
Numéro atomique	15
Famille	Non-métaux
Groupe (colonne)	15
Période (ligne)	3
Bloc (sous couche électronique)	P
Masse atomique (isotope principal)	31 u
Structure électronique	(K) <sup>2</sup> (L) <sup>8</sup> (M) <sup>5</sup>
Configuration électronique	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
Electronégativité	2.19
Masse molaire atomique (g/mol)	31.0

**4. Métaux de transition :**

**4.1. Introduction sur les métaux de transition :**

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

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

Les 38 éléments chimiques [36] de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. La figure (3.4) présente le tableau périodique avec une accentuation par la couleur mauve les éléments de transition.

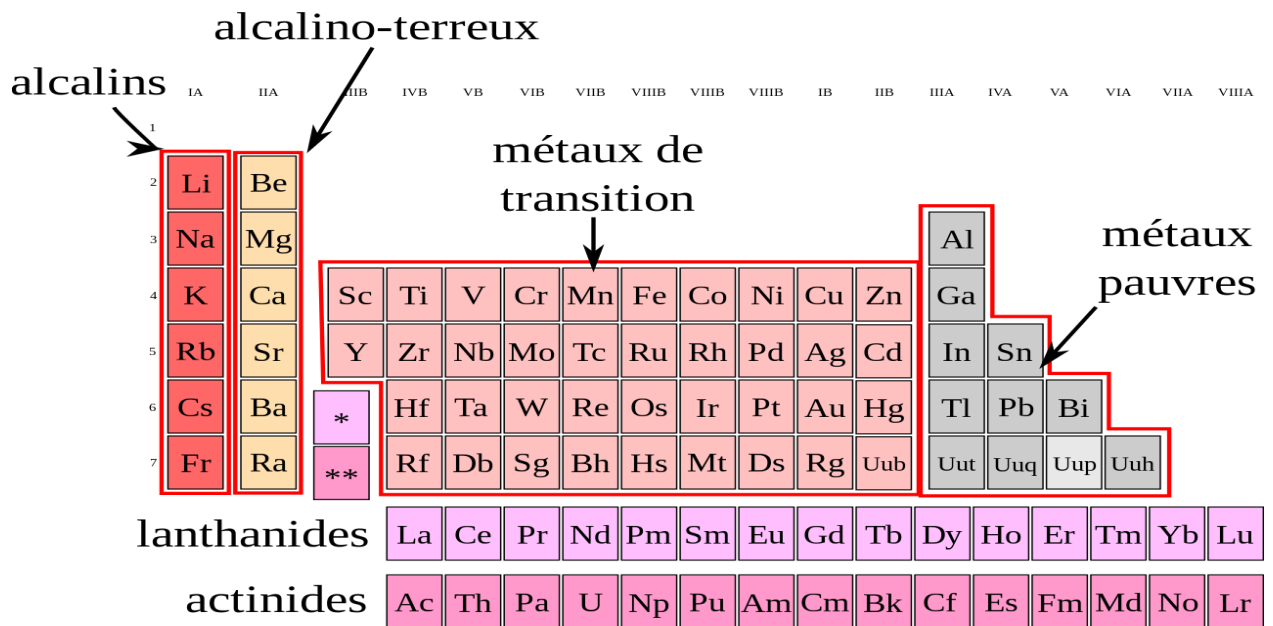


Figure 3.4 : Le tableau périodique des métaux de transition.

**4.2. Définition :**

Les éléments de transition tiennent ce nom puisque leur situation dans le tableau périodique est placée entre les éléments du bloc s et du bloc p.

Ils sont chimiquement définis comme suit : « les éléments qui forment au moins un ion avec une sous couche d partiellement remplie ».

Dans les métaux de transition, les orbitales d peuvent être celles du niveau 3 (les niveaux 1 et 2 ne correspondent pas d'orbitale d), ce sont les métaux de la première série (du titane au Zinc) ; du niveau 4d (Zr à cd) : métaux de second série, enfin du niveau 5d (Hf à Hg) : métaux de troisième série [47].

### 4.3. Caractéristiques générales des métaux de transitions

Les métaux de transition en générales sont possédés des propriétés intéressantes pour l'industrie. Parmi ces matériaux, les nitrures à base de métaux de transition des groupes IV (Ti, Zr et Hf) et V (V, Nb et Ta), occupent une place de choix. Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal ils se caractérisent par un haut point de fusion et une densité élevée. Ils présentent quelque fois des propriétés physiques anormales (ferromagnétisme, supraconductivité). Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (H, C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée (aciers spéciaux), en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles) [48] [49].

### 4.4. Configuration électronique des métaux de transition

Du Scandium au Zinc, les éléments du bloc d remplissent progressivement leur orbitale d à travers la série [43]. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc (d) ont deux électrons dans leur orbitale extérieure s, même les éléments avec un orbital d incomplet. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales plus basses sont remplies avant les orbitales extérieures, mais dans ce cas les orbitales (n+1) s des éléments sont à un niveau d'énergie plus faible que les orbitales nd. Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales (n+1) s sont remplies d'abord. Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure s à cause de la répulsion électronique. Partager un électron entre les orbitales s et d est plus stable énergiquement que d'avoir deux électrons dans l'orbitale extérieure.

## 4.5. Propriétés des métaux de transition

### 4.5.1. Propriétés physiques

Les éléments de transition et leurs composés présentent une température de fusion souvent très élevée ( $T = 3\ 000\text{ C}$ ), ces propriétés qui les fait utiliser comme résistors de fours électriques et comme réfractaires (aciers spéciaux en aéronautique, gaines de protection) et en autre coté l'état physique des métaux de transition varie avec la température des moyens de solide à liquide à gaz. Ces éléments partagent des propriétés en commun les unes avec les autres :

- 1- Les métaux de transition sont brillants et métalliques. La plupart des métaux de transition sont gris ou blancs (comme le fer ou l'argent), mais l'or et le cuivre ont des Couleurs uniques, pas vu dans d'autres éléments sur le tableau périodique.
- 2- Ils sont d'excellents conducteurs de chaleur et d'électricité
- 3- Les métaux de transition sont malléables (facilement martelés en forme ou courbés).
- 4- Ces métaux ont tendance à être très difficiles.
- 5- Les métaux de transition, en tant que groupe, ont un point de fusion élevé et ont également des points d'ébullition élevés

### 4.5.2. Propriétés chimiques :

Les métaux de transition ont généralement Caractérisé par certains nombres de propriétés chimiques qui ont plusieurs d'états d'oxydation.

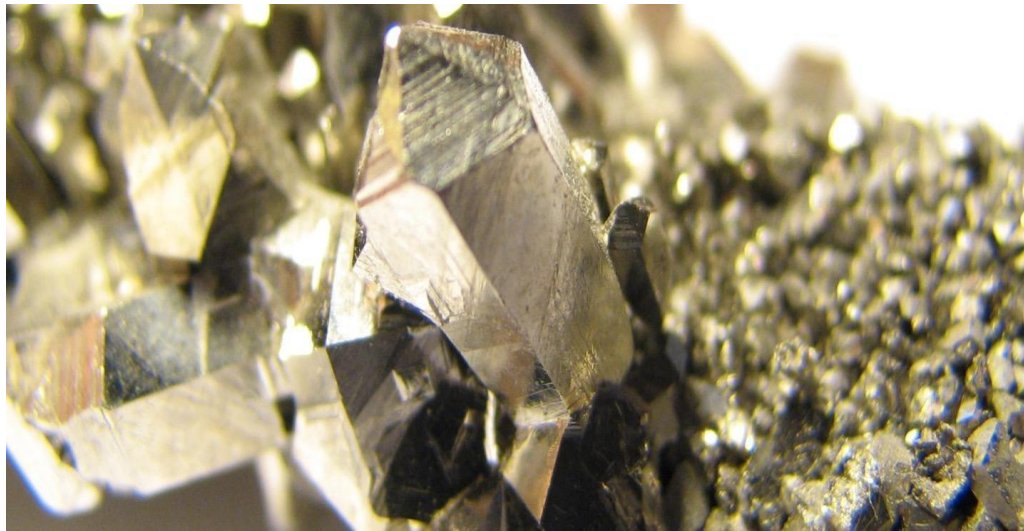
Les métaux de transition contiennent des atomes de tailles similaires qui ils sont dans la même ligne de la table périodique. Par exemple, les atomes de métaux de transition dans la rangée d, ont à peu près le même rayon, de sorte qu'ils sont faciles à mélanger, la création d'un alliage métallique. Les alliages sont utiles parce que le métal combiné comprend les avantages d'un métal, comme la résistance à la corrosion, et peut réduire les inconvénients de l'autre métal, tels que le coût élevé.

Des métaux de transition dans la rangée d, permettant mélange facile à contrefaire des pièces et des sculptures de métal d'alliage [50] [51] Les éléments de transition forment avec l'oxygène et les Nitrogène de nombreux composés binaires ou ternaires.

## 5. Le niobium Nb (Z=41)

### 5.1. Définition de niobium

Le niobium (Nb), 41<sup>ème</sup> élément du tableau périodique, est un métal de transition, brillant gris, ductile qui prend une couleur bleutée lorsqu'il est exposé à l'air à température ambiante pendant une longue durée. Il appartient au groupe des métaux réfractaires (points de fusion et d'ébullition élevés), son comportement chimique est similaire à celui du tantale. Le niobium pur appartient au groupe V de la classification périodique, sa configuration électronique est  $[_{36}\text{Kr}] 4d^4 5s^1$ . Cet élément a été découvert par le chimiste et minéralogiste anglais Charles Hatchett en 1801 dans un échantillon de colombite, trouvé dans un lit de rivière en Colombie, il a été nommé « Columbium ». L'allemand Heinrich Rose le décrit lui-aussi en 1846 sous le nom de niobium. Les deux appellations sont synonymes et cohabitent depuis lors, bien que l'appellation niobium et le symbole Nb aient été arrêtés en 1949 par (l'International Union of Pure and Applied Chemistry) [52].



*Figure 3.5 : Le Niobium à l'état solide.*

### 5.2. Propriétés physico-chimiques de niobium

On peut résumer quelques propriétés dans le tableau suivant [53].

*Tableau 3.2 : Propriétés physiques et chimiques de Niobium.*

Classification	Métaux de transition
Etat standard	Solide



Température de fusion (k)	2477 C°
Température d'ébullition (k)	4744 C°
Electronégativité Pauling	1.6
Configuration électronique	[ <sub>36</sub> Kr] 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
Conductivité électrique	6,93 .10 <sup>6</sup> S. m <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	53,7 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Cristallisation structure	Cubique centré
Rayon atomique van der Waals	198 pm
Rayon de covalence	164 pm
Dureté	6
Couleur	Gris métallique
Masse atomique relative	92,9063 Uam
Masse volumique (Densité)	8,57 g.cm <sup>-3</sup>
Volume molaire	14,02 .10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> . Mol <sup>-1</sup>
Énergie de fusion	26,4 KJ. Mol <sup>-1</sup>
Énergie de vaporisation	696,6 KJ. Mol <sup>-1</sup>

## 6.Conclusion

En physique des clusters sont utilisé pour désigner des agrégats et un agrégat est composé par un ensemble d'atomes qui peuvent être de même type ou non. Physiquement les clusters s'appliquent à tous types d'atomes engagés dans des structures typiquement de plusieurs milliers d'atomes formant par exemple de nanoparticules c'est pour cela dans ce chapitre nous avons parlé sur les clusters, le phosphore et les métaux de transition exactement sur le niobium (Z=41), Nous avons parlé aussi sur les nanostructures.

# Chapitre IV

Description des propriétés physiques des clusters  $P_{n+1}$  et  $Nb P_n$  avec  $n$  varié de 1 à 14 atomes

## 1.Introduction

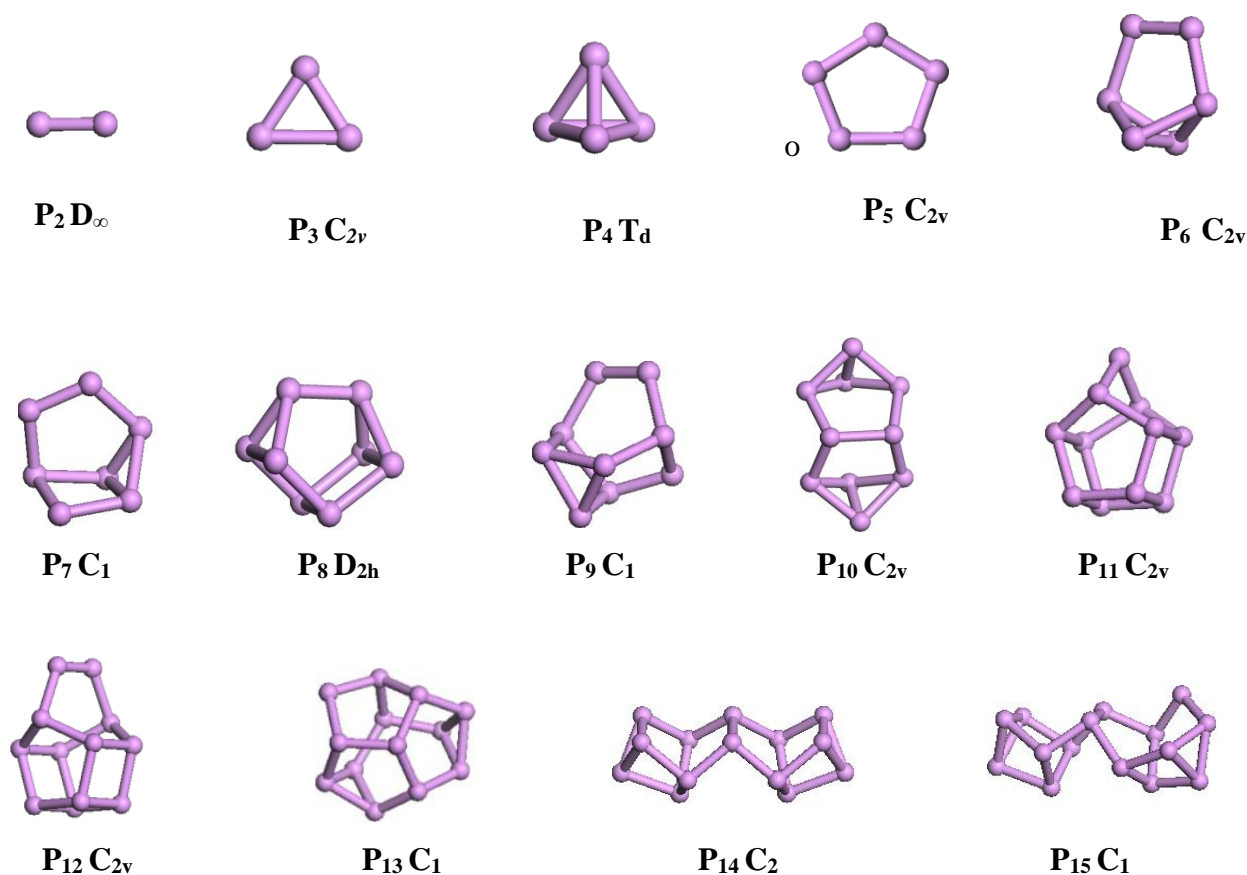
L'étude des propriétés physico-chimiques des clusters est un axe de recherche particulièrement intéressants et prend une importance croissante car les propriétés de ces nanomatériaux peuvent être conçues en explorant l'énorme variabilité de la taille, de la forme et de la composition des clusters, qui sont distincts de ceux des atomes et molécules individuels ou des matériaux solides. Au cours de ces dernières années, plusieurs études théoriques [56] [57] et expérimental [58] [59] sur les clusters dopés par des atomes en particulier le phosphore pur en raison de leur intérêt fondamental et leur application potentielle en nanoscience.

L'objectif principal recherché à travers ce dernier chapitre est de déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters phosphore pur  $P_{n+1}$  et phosphore dopés par un atome de niobium (NbPn) dans le rang de 2 à 15 atomes d'une manière général (dans les atomes isolés). Ces propriétés sont obtenues par les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les pseudos potentiels implémentés dans le code de calcul SIESTA. Cette étude nous permettra de mieux comprendre les propriétés électroniques et magnétiques des clusters de phosphore pur dopé par un seul atome de niobium. En premier lieu on va faire une étude structurale des clusters stables puis on fera une comparaison avec les isomères, en second lieu on effectuera une analyse des propriétés électroniques notamment l'énergie de cohésion, HOMO-LUMO gap et les densités d'états partielles des clusters. En ce qui concerne le magnétisme on analyse l'évolution du moment magnétique

### 1.1. Étude des propriétés structurales

#### 1.1.1. Propriétés structurales des clusters de de phosphore pur $P_{n+1}(n=1-14)$ :

Dans ce qui suit nous allons décrire les structures géométriques les plus stables des clusters de phosphore pur  $P_{n+1}(n=1-14)$ . La relaxation a été effectuée par le code SIESTA dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour l'obtention des structures de plus basses énergies, le schéma est de considérer un grand nombre de structures de départ qu'on optimise en utilisant le code SIESTA. A la fin, sur la base de l'énergie de cohésion définie par la différence entre l'énergie totale du système dans laquelle on retranche l'énergie des atomes pris individuellement, on choisit la structure qui possède l'énergie de cohésion la plus élevée. Ici on présente uniquement les structures les plus stables. Dans ce qui suit nous allons décrire les structures obtenues pour les clusters de phosphore purs.



**Figure 4.1** : Les structures les plus stables des clusters de phosphore pur  $P_{n+1}$  ( $n=1-14$ ).

**Tableau 4.1** : Symétrie, énergie de liaison  $E_b$  (eV/atom), HOMO-LUMO gap  $\Delta E$ (eV), moment magnétique de spin  $\mu$  ( $\mu_B$ ), Affinité électronique vertical (VEA) (eV), Potentiel d'ionisation Vertical (VIP) (eV), Dureté chimique  $\eta$  (eV) des clusters de phosphore pur of  $P_n$  ( $n=2-15$ ) clusters.

Cluster $P_{n+1}$	Symmetry	(eV/atom)	$\Delta E$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	VIP (eV)	VEA (eV)	$\eta$ (eV)
P <sub>2</sub>	$D_\infty$	1.980	3.416	0.000	10.693	0.198	10.495
P <sub>3</sub>	$C_{2v}$	1.854	2.365	1.000	8.127	1.525	6.602
P <sub>4</sub>	$T_d$	2.246	4.334	0.000	9.679	0.422	9.257
P <sub>5</sub>	$C_{2v}$	2.225	2.217	1.000	9.013	2.351	6,662
P <sub>6</sub>	$C_{2v}$	2.316	1.546	0.000	8.573	1.918	6.655
P <sub>7</sub>	$C_1$	2.280	1.134	1.000	8.239	2.866	5,373
P <sub>8</sub>	$C_{2v}$	2.413	2,087	0.000	8,431	1.713	6.718
P <sub>9</sub>	$C_1$	2.367	1.173	1.000	8.069	3.140	4.929

P <sub>10</sub>	$C_{2v}$	2.442	0.372	0.000	8.381	1.662	6.719
P <sub>11</sub>	$C_{2v}$	2.430	0.481	1.000	8.026	3.389	4.637
P <sub>12</sub>	$C_{2v}$	2.455	1.196	0.000	8.148	2.536	5.612
P <sub>13</sub>	$C_1$	2.480	0.924	1.000	8.017	3.218	4.799
P <sub>14</sub>	$C_2$	2.491	2.146	0.000	8.166	2.420	5.746
P <sub>15</sub>	$C_1$	2.465	1.437	1.000	7.511	2.997	4.514

### 1.1.1.1. Description des structures de phosphores purs :

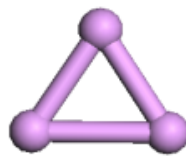
- **Le cluster de P<sub>2</sub> :**

La structure de P<sub>2</sub> diphosphate a une forme linéaire est de symétrie  $D_{\infty}$ , avec une énergie de liaison de 1.980(eV/atome) et un moment magnétique nul calculer par la méthode de la fonctionnelle de la densité et l'approximation du gradient généralisé (DFT-GGA) et son HOMO-LUMO gap de 3.416 eV.



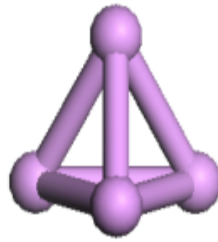
- **Le cluster de P<sub>3</sub> :**

La structure cluster de P<sub>3</sub> forme un triangle qui contient trois atomes avec une énergie de liaison de 1.854(eV/atome) et un moment magnétique  $1 \mu_B$ . Son HOMO-LUMO gap est de 2.365 eV et une symétrie  $C_{2v}$ .



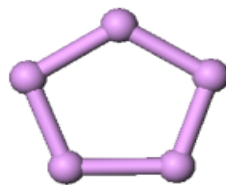
- **Le cluster de P<sub>4</sub> :**

La structure de P<sub>4</sub> est tétraédrique formé par une pyramide avec une énergie de liaison de 2.246(eV/atome) et un moment magnétique nul. Son HOMO-LUMO gap est de 4.334eV et une symétrie  $T_d$



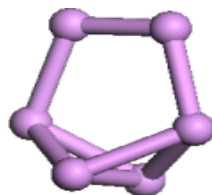
- **Le cluster de  $P_5$ :**

La structure de  $P_5$  forme un pentagone qui contient cinq atomes. Son énergie de liaison est de 2.225(eV/atome) et un moment magnétique de 1  $\mu_B$ . Son HOMO-LUMO gap est 2.217 eV et une symétrie  $C_{2v}$



- **Le cluster de  $P_6$ :**

La structure de  $P_6$  contient six atomes formant un pentagone. Un des sommets du pentagone est partagé, perpendiculairement au plan contenant ce pentagone, par deux atomes de phosphore. Elle possède une énergie de liaison de 2.316 (eV/atome) et un moment magnétique de 0  $\mu_B$  calculer par la méthode de la fonctionnelle de la densité et l'approximation du gradient généralisé (DFT-GGA), son HOMO-LUMO gap est de 1.546 eV et une symétrie  $C_{2v}$



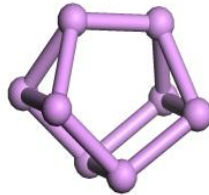
- **Le cluster de  $P_7$ :**

La structure de  $P_7$  contient sept atomes dans une configuration à base pentagonale légèrement déformée de symétrie  $C_1$  avec une énergie de liaison est de 2.280 (eV/atome) et un moment magnétique de 1  $\mu_B$ . Son HOMO-LUMO gap est de 1.134 eV



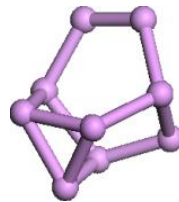
- **Le cluster de  $P_8$ :**

La structure de  $P_8$  contient huit atomes formant une structure constituée par deux pentagones qui possèdent une arête commune et appartenant à deux plans décalés d'un angle  $\theta < 30^\circ$ . Son énergie de liaison 2.143 (eV/atome) et un moment magnétique nul. La largeur de son gap HOMO-LUMO est de 2.087 eV. et une symétrie  $C_{2v}$



- **Le cluster de  $P_9$ :**

La structure  $P_9$  contient neuf atomes de phosphore formant un pentagone. Trois sommets de pentagone partagé perpendiculairement avec un triangle. Son énergie de liaison est de 2.367 (eV/atome) et un moment magnétique de  $1 \mu_B$ . Son gap HOMO-LUMO est 1.173 eV et une symétrie  $C_1$ .



- **Le cluster de  $P_{10}$ :**

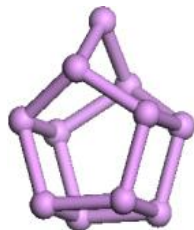
La structure de  $P_{10}$  forme une structure cunéiforme avec des extrémités en forme de papillon. L'énergie de liaison calculée est de 2.442 (eV/atome) et le moment magnétique est nul. Son HOMO-LUMO gap est de 0.372 eV une symétrie  $C_{2v}$



- **Le cluster de  $P_{11}$ :**

La structure de  $P_{11}$  contient onze atomes dans une configuration à base d'un carré et deux pentagones parallèle et deux sommets de ces pentagones est partagé par un atome de phosphore. Elle possède une énergie de liaison 2.430 (eV/atome) et un moment magnétique de  $1 \mu_B$  calculer

par la méthode de la fonctionnelle de densité et l'approximation du gradient généralisé (DFT-GGA). Son HOMO-LUMO gap est 0.481 eV et une symétrie  $C_{2v}$ .



- **Le cluster de  $P_{12}$ :**

La structure de  $P_{12}$  contient douze atomes de phosphore forme deux pentagones parallèle et une base carrée. Et deux sommets de ces pentagones partagés par deux atomes de phosphore qui sont parallèle à la base de cette structure. L'énergie de liaison calculée est de 2.455 (eV/atome) et le moment magnétique est nul. Son HOMO-LUMO gap est de 1.196 eV et une symétrie  $C_{2v}$ .



- **Le cluster de  $P_{13}$ :**

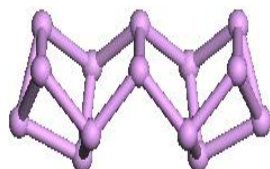
La structure de  $P_{13}$  contient treize atomes de phosphore forme une structure pseudo sphérique compacte. Elle possède une énergie de liaison 2.480 (eV/atome) et un moment magnétique de  $1 \mu_B$  calculer par la méthode de la fonctionnelle de densité et l'approximation du gradient généralisé (DFT-GGA) la largeur de son gap HOMO-LUMO est de 0.924 eV et une symétrie  $C_1$ .



- **Le cluster de  $P_{14}$ :**

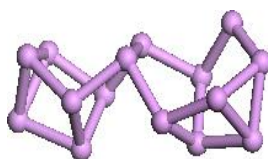
Cette structure contient quatorze atomes de phosphore qui formant une structure étirée. Elle possède une énergie de liaison de 2.491 (eV/atome) et un moment magnétique nul calculer par la méthode de la fonctionnelle de la densité et l'approximation du gradient généralisé (DFT-GGA), son HOMO-LUMO gap et 2.146 eV et une symétrie  $C_2$ .





- **Le cluster de P<sub>15</sub>**

Cette structure contient quinze atomes de P qui forment une structure étirée. Elle possède une énergie de liaison 2.465(eV/atome) et un moment magnétique 1  $\mu_B$ . Son HOMO-LUMO gap est 1.437 eV et une symétrie  $C_1$



**Tableau 4.2** : Symétrie, énergie de liaison  $E_b$  (eV/atome), HOMO-LUMO gap  $\Delta E$ (eV), moment magnétique de spin  $\mu$  ( $\mu_B$ ), des clusters les plus stables et leurs premiers isomères de  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ) clusters.

NbP <sub>n</sub>	Symétrie	$E_c$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$\Delta E$ (eV)
<b>NbP<sub>1</sub></b>	<b><math>C_{\infty v}</math></b>	<b>1.433</b>	<b>2</b>	<b>0.062</b>
NbP <sub>2-1</sub>	$D_{\infty h}$	1.395	5	0.241
NbP <sub>2-2</sub>	$C_{\infty v}$	1.907	5	0.640
NbP <sub>2-3</sub>	$C_{2v}$	2.104	3	0.196
<b>NbP<sub>2-4</sub></b>	<b><math>C_{2v}</math></b>	<b>2.172</b>	<b>1</b>	<b>1.111</b>
NbP <sub>3-3</sub>	$C_s$	2.527	2	0.924
NbP <sub>3-5</sub>	$C_{2v}$	2.527	2	0.924
<b>NbP<sub>3-6</sub></b>	<b><math>C_{2v}</math></b>	<b>2.527</b>	<b>2</b>	<b>0.923</b>
NbP <sub>3-7</sub>	$C_{2v}$	2.527	2	0.924
NbP <sub>4-1</sub>	$C_{4v}$	2.450	3	1.255
NbP <sub>4-3</sub>	$C_{2v}$	2.465	3	1.026
NbP <sub>4-5</sub>	$C_{4v}$	2.450	3	1.256
<b>NbP<sub>4-8</sub></b>	<b><math>C_s</math></b>	<b>2.564</b>	<b>1</b>	<b>0.780</b>
NbP <sub>5-1</sub>	$C_1$	2.560	2	0.561
<b>NbP<sub>5-2</sub></b>	<b><math>C_{2v}</math></b>	<b>2.792</b>	<b>0</b>	<b>1.478</b>
NbP <sub>5-4</sub>	$C_1$	2.538	2	0.590

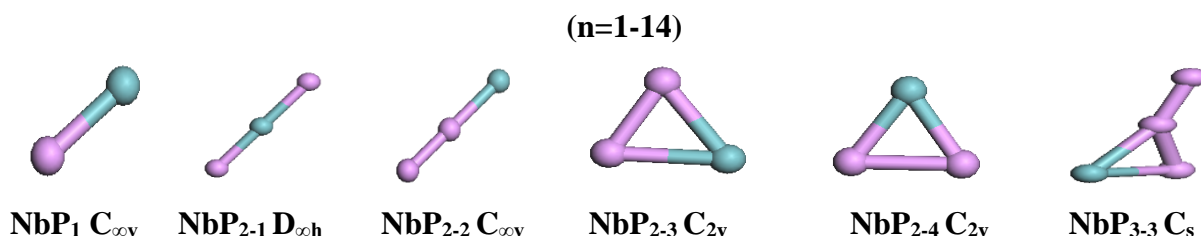
NbP <sub>5-6</sub>	C <sub>s</sub>	2.651	2	0.377
<b>NbP<sub>6-2</sub></b>	<b>C<sub>6v</sub></b>	<b>2.721</b>	<b>1</b>	<b>1.568</b>
NbP <sub>6-4</sub>	C <sub>s</sub>	2.675	1	0.780
NbP <sub>6-7</sub>	C <sub>s</sub>	2.506	3	0.847
NbP <sub>6-8</sub>	C <sub>1</sub>	2.700	1	0.499
NbP <sub>7-1</sub>	C <sub>1</sub>	2.626	0	0.545
NbP <sub>7-4</sub>	C <sub>s</sub>	2.726	0	1.114
<b>NbP<sub>7-7</sub></b>	<b>C<sub>s</sub></b>	<b>2.799</b>	<b>0</b>	<b>1.177</b>
NbP <sub>7-8</sub>	C <sub>2v</sub>	2.734	0	0.780
NbP <sub>8-1</sub>	C <sub>s</sub>	2.572	1	1.089
NbP <sub>8-3</sub>	C <sub>s</sub>	2.654	1	0.216
<b>NbP<sub>8-4</sub></b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	<b>2.711</b>	<b>0</b>	<b>0.374</b>
NbP <sub>8-6</sub>	C <sub>s</sub>	2.697	1	0.869
NbP <sub>9-4</sub>	C <sub>s</sub>	2.753	0	0.732
NbP <sub>9-5</sub>	C <sub>1</sub>	2.800	0	1.600
<b>NbP<sub>9-7</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>2.819</b>	<b>0</b>	<b>1.178</b>
NbP <sub>9-8</sub>	C <sub>1</sub>	2.658	0	1.014
NbP <sub>10-2</sub>	C <sub>1</sub>	2.819	1	0.734
<b>NbP<sub>10-5</sub></b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	<b>2.883</b>	<b>1</b>	<b>0.538</b>
NbP <sub>10-6</sub>	C <sub>s</sub>	2.815	1	1.143
NbP <sub>10-7</sub>	C <sub>s</sub>	2.837	1	1.082
<b>NbP<sub>11-1</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>2.788</b>	<b>0</b>	<b>1.043</b>
NbP <sub>11-2</sub>	C <sub>1</sub>	2.669	0	0.882
NbP <sub>11-3</sub>	C <sub>1</sub>	2.718	0	1.155
NbP <sub>11-4</sub>	C <sub>1</sub>	2.703	0	0.645
NbP <sub>12-1</sub>	D <sub>6h</sub>	2.728	0	1.664
NbP <sub>12-2</sub>	C <sub>1</sub>	2.767	1	0.777
<b>NbP<sub>12-3</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>2.818</b>	<b>1</b>	<b>1.068</b>
NbP <sub>12-5</sub>	C <sub>2v</sub>	2.806	1	0.796
<b>NbP<sub>13-4</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>2.786</b>	<b>0</b>	<b>1.045</b>
NbP <sub>13-5</sub>	C <sub>1</sub>	2.751	0	0.606
NbP <sub>13-6</sub>	C <sub>1</sub>	2.749	0	1.581
NbP <sub>13-7</sub>	C <sub>s</sub>	2.774	0	1.483

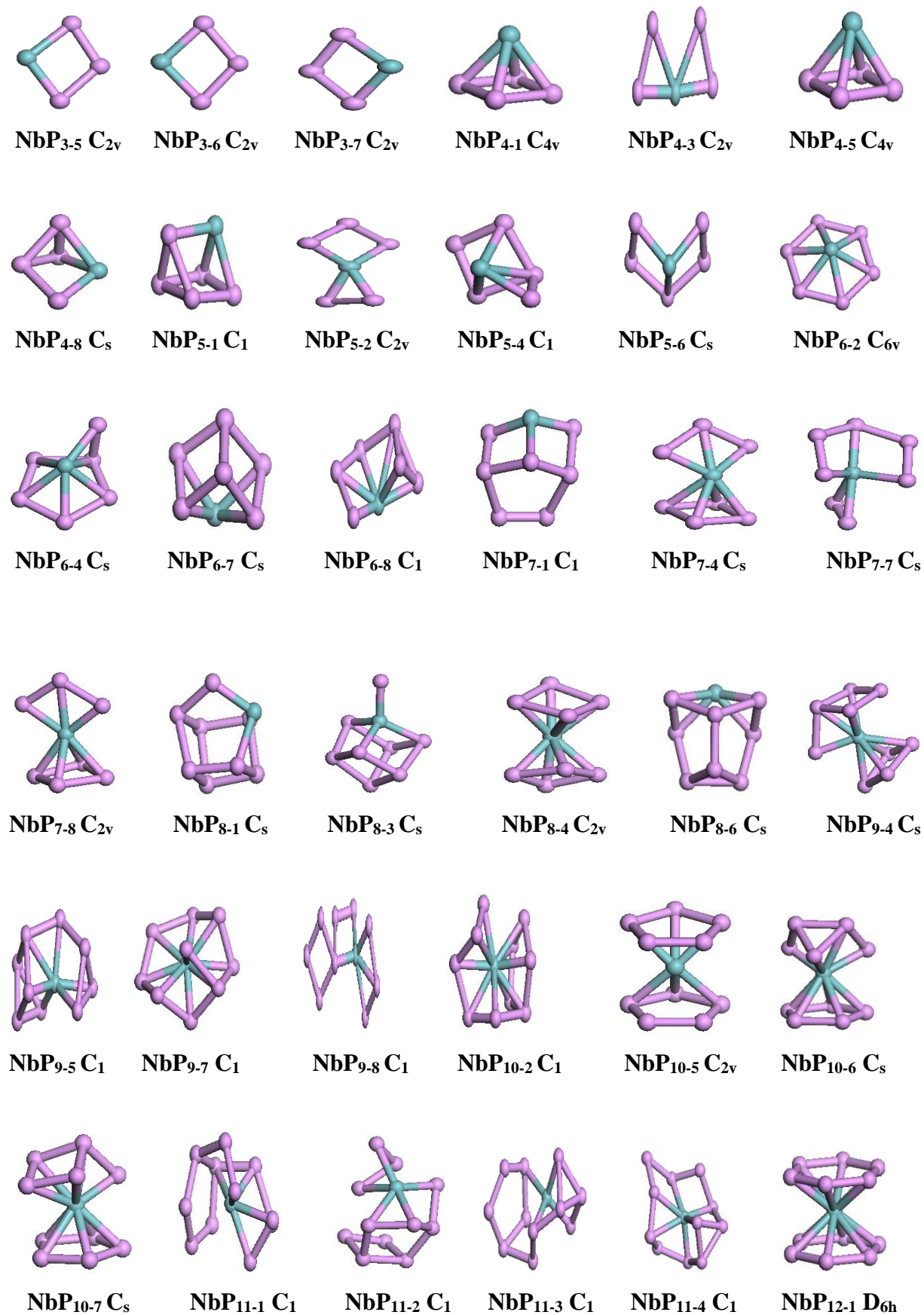
NbP <sub>14-1</sub>	C <sub>2v</sub>	2.693	1	0.629
<b>NbP<sub>14-6</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>2.756</b>	<b>1</b>	<b>0.956</b>
NbP <sub>14-7</sub>	C <sub>1</sub>	2.621	1	0.672
NbP <sub>14-9</sub>	C <sub>2v</sub>	2.686	1	1.207

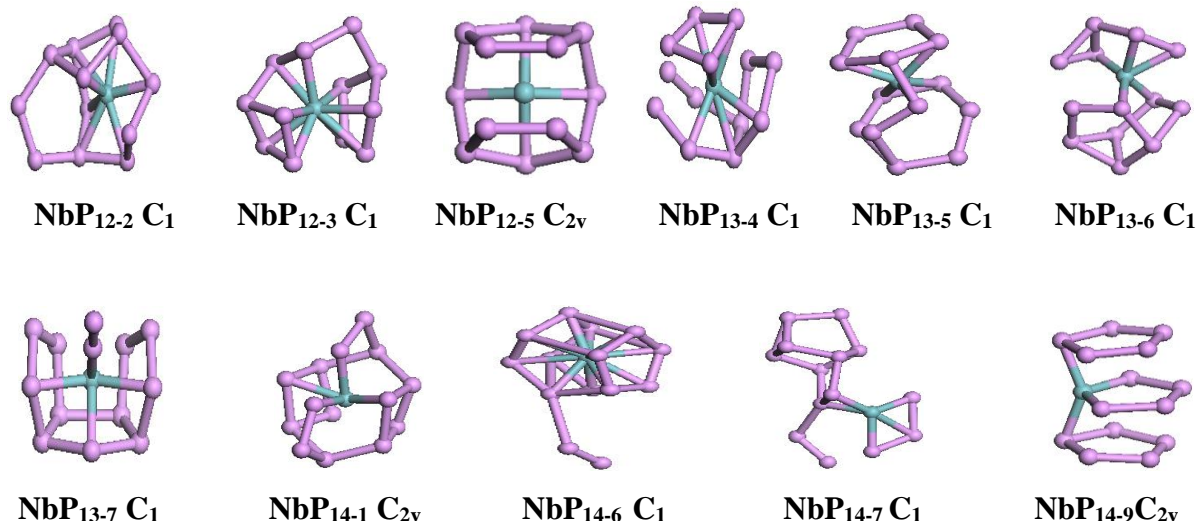
**Tableau 4.3** : Symétrie, énergie de liaison  $E_b$  (eV/atome), HOMO-LUMO gap  $\Delta E$ (eV), moment magnétique de spin  $\mu$  ( $\mu_B$ ), Affinité électronique vertical (VEA) (eV), Potentiel d'ionisation Vertical (VIP) (eV), Dureté chimique  $\eta$  (eV) des clusters les plus stables de  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ).

Nb Pn	Symétrie	Ec (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$\Delta E$ (eV)
NbP <sub>1</sub>	C <sub><math>\infty</math>v</sub>	1.433	2	0.062
NbP <sub>2-4</sub>	C <sub>2v</sub>	2.172	1	1.111
NbP <sub>3-6</sub>	C <sub>2v</sub>	2.527	2	0.923
NbP <sub>4-8</sub>	C <sub>s</sub>	2.564	1	0.780
NbP <sub>5-2</sub>	C <sub>2v</sub>	2.792	0	1.478
NbP <sub>6-2</sub>	C <sub>6v</sub>	2.721	1	1.568
NbP <sub>7-7</sub>	C <sub>s</sub>	2.799	0	1.177
NbP <sub>8-4</sub>	C <sub>2v</sub>	2.711	0	0.374
NbP <sub>9-7</sub>	C <sub>1</sub>	2.819	0	1.178
NbP <sub>10-5</sub>	C <sub>2v</sub>	2.883	1	0.538
NbP <sub>11-1</sub>	C <sub>1</sub>	2.788	0	1.043
NbP <sub>12-3</sub>	C <sub>1</sub>	2.818	1	1.068
NbP <sub>13-4</sub>	C <sub>1</sub>	2.786	0	1.045
NbP <sub>14-6</sub>	C <sub>1</sub>	2.756	1	0.956

### 1.1.2. Propriétés structurales des clusters de phosphore dopés par niobium $NbP_n$







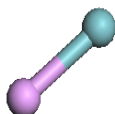
*Figure 4.2 : Les structures les plus stables et leurs premiers isomères des clusters de phosphore dopées par un atome de niobium  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ).*

### 1.1.2.1. Description des structures de phosphore dopé par un atome de niobium

#### $NbP_n$ ( $n=1-14$ )

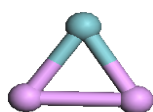
- **Cluster de  $NbP_1$**

Le cluster de  $NbP_1$  est composé de deux atomes de Nb et P sont liés entre eux pour former une structure linéaire. Il est de symétrie  $C_{\infty v}$ . Son énergie de cohésion est de 1.433 eV et son HOMO-LUMO gap de 0.062 eV et un moment magnétique de  $2 \mu_B$ .



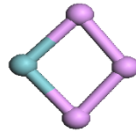
- **Cluster de  $NbP_{2-4}$**

La structure  $NbP_{2-4}$  à une forme d'un triangle équilatéral contient deux atomes de phosphore et un atome de niobium. Son énergie de cohésion est de 2.172 eV et son HOMO-LUMO gap de 1.111 eV. Son moment magnétique est de  $1 \mu_B$  et de symétrie  $C_{2v}$ .



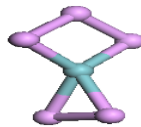
- **Cluster de  $NbP_{3-6}$**

La structure de  $NbP_{3-6}$  à une forme d'un losange. Son énergie de cohésion est de 2.527 eV. Elle appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$  et son HOMO-LUMO gap de 0.923eV. Son moment magnétique  $2 \mu_B$ .



- **Cluster de  $NbP_{5-2}$**

La structure  $NbP_{5-2}$  est de forme d'une combinaison d'un triangle et un losange qui ont un sommet commun occupé par un atome de niobium. Son énergie de cohésion est de 2.792eV et son HOMO-LUMO gap de 1.478eV. Son moment magnétique est nul et de symétrie  $C_{2v}$ .



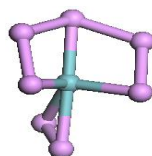
- **Cluster de  $NbP_{6-2}$**

Le cluster  $NbP_{6-2}$  est un hexagone régulier qui se décompose en six triangles équilatéraux qui se croisent au milieu par un atome de niobium. Son énergie de cohésion est de 2.721 eV et son HOMO-LUMO gap de 1.568eV. Son moment magnétique est  $1 \mu_B$  et de symétrie  $C_{6v}$ .



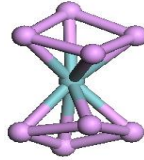
- **Cluster de  $NbP_{7-7}$**

La structure  $NbP_{7-7}$  est constituée de deux parties : un triangle avec deux losanges qui ont un sommet commun par un atome de niobium. Elle possède une énergie de cohésion 2.799eV et un moment magnétique nul calculer par la méthode de la fonctionnelle de densité et l'approximation du gradient généralisé (DFT-GGA) la largeur de son HOMO-LUMO gap est de 1.177 eV et une symétrie  $C_3$ .



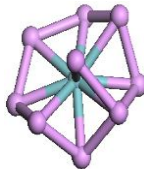
- **Cluster de  $NbP_{8-4}$**

Le cluster  $NbP_{8-4}$  est constituée de deux pyramides de bases carrées et quatre faces latérale qui ont un sommet commun d'un atome de niobium. Son énergie de cohésion est de 2.711 eV et la largeur de son gap HOMO-LUMO est de 0.374eV et un moment magnétique nul et une symétrie  $C_{2v}$ .



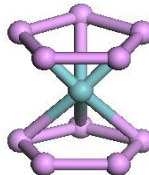
- **Cluster de  $NbP_{9-7}$**

Le cluster  $NbP_{9-7}$  forme une combinaison de neuf triangles qui se croisent au centre par un atome de niobium. Son énergie de cohésion est de 2.819eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$  et son HOMO-LUMO gap de 1.178eV. Son moment magnétique est nul.



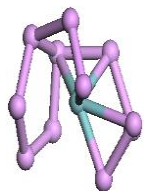
- **Cluster de  $NbP_{10-5}$**

La structure  $NbP_{10-5}$  est constituée de deux parties : deux pyramides pentagonales qui ont un sommet commun d'un atome de niobium. Elle possède une énergie de cohésion de 2.883eV et un moment magnétique de 1  $\mu_B$ . Son gap HOMO-LUMO est de 0.538eV et une symétrie  $C_{2v}$



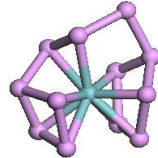
- **Cluster de  $NbP_{11-1}$**

Le cluster  $NbP_{11-1}$  forme une structure étirée. Il est de symétrie  $C_1$ . Son énergie de cohésion est de 2.788eV et son HOMO-LUMO gap de 1.043eV et un moment magnétique nul.



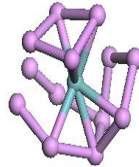
- **Cluster de  $NbP_{12-3}$**

La structure  $NbP_{12-3}$  est étirée de forme irrégulière possédant une symétrie  $C_1$ . Une énergie de cohésion 2.88 eV et la largeur de son gap HOMO-LUMO est de 1.068eV et un moment magnétique  $1\mu_B$ .



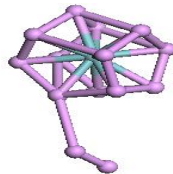
- **Cluster de  $NbP_{13-4}$**

La structure  $NbP_{13-4}$  est étirée de forme irrégulière et son énergie de cohésion est de 2.0789eV. Elle appartient au groupe de symétrie  $C_1$  et son gap HOMO-LUMO de 1.045 eV et son moment magnétique est nul.



- **Cluster de  $NbP_{14-6}$**

La structure  $NbP_{14-6}$  est sous forme d'une fleur avec une symétrie  $C_1$ , son énergie de cohésion 2.756 eV et la largeur de son gap HOMO-LUMO est 0.956 eV et son moment magnétique est  $1\mu_B$ .



## 1.2. Étude des propriétés électroniques des clusters $P_n$ et $NbP_n$

### 1.2.1. Énergie de cohésion

Dans le but d'étudier la stabilité des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  en fonction de leur taille n avec n varie de 1 à 14, l'énergie de cohésion (Binding energy) est l'une des mesures qui nous renseigne directement sur la stabilité d'une structure donnée. Dans la nature, un système a souvent tendance à évoluer vers un état de moindre énergie qui correspond à un état stable. Par conséquent, la stabilité des clusters est liée à leurs énergies de cohésion après relaxation. La stabilité d'une structure donnée peut être influencée par plusieurs paramètres, entre autres, la nature des espèces, le nombre d'atome et la qualité des liaisons atomiques. Pour calculer les



énergies de cohésion des clusters de phosphore purs et celles des clusters de phosphore dopé à niobium on utilise les formules suivantes :

$$E_{b/atome} (P_n) = (n \cdot E(P) - E(P_n)) / n$$

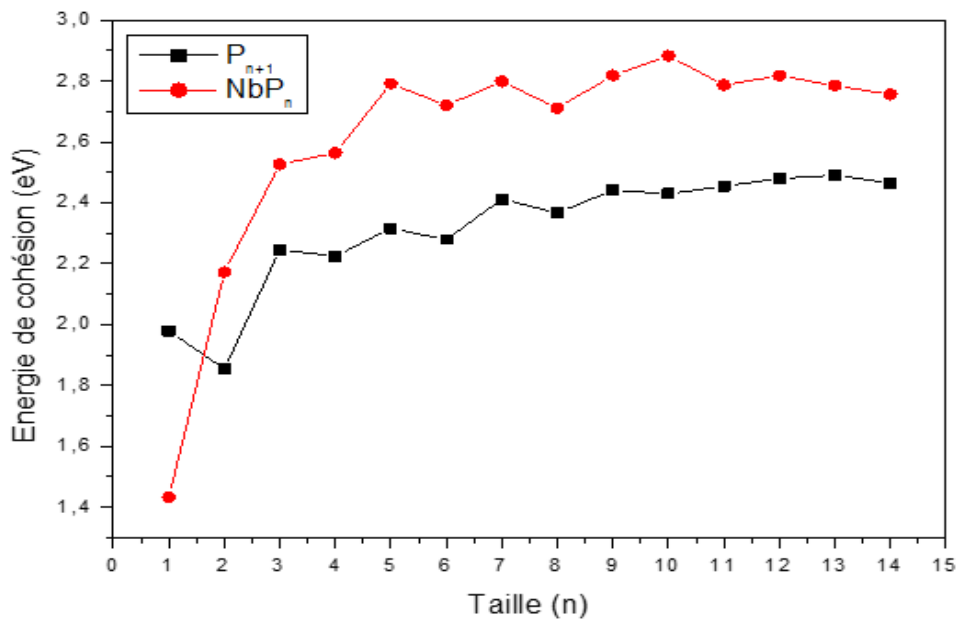
$$E_{b/atome} (NbP_n) = (n \cdot E(P) + E(Nb) - E(NbP_n)) / n + 1$$

Où :

$E(P)$  : est l'énergie d'un atome du phosphore isolé.

$E(P_n)$  : est l'énergie totale des clusters du phosphore  $P_n$ .

$E(NbP_n)$  : est l'énergie totale des clusters du phosphore dopé à niobium noté  $NbP_n$ .



**Figure 4.3 :** Évolution de l'énergie de cohésion en fonction de la taille des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ).

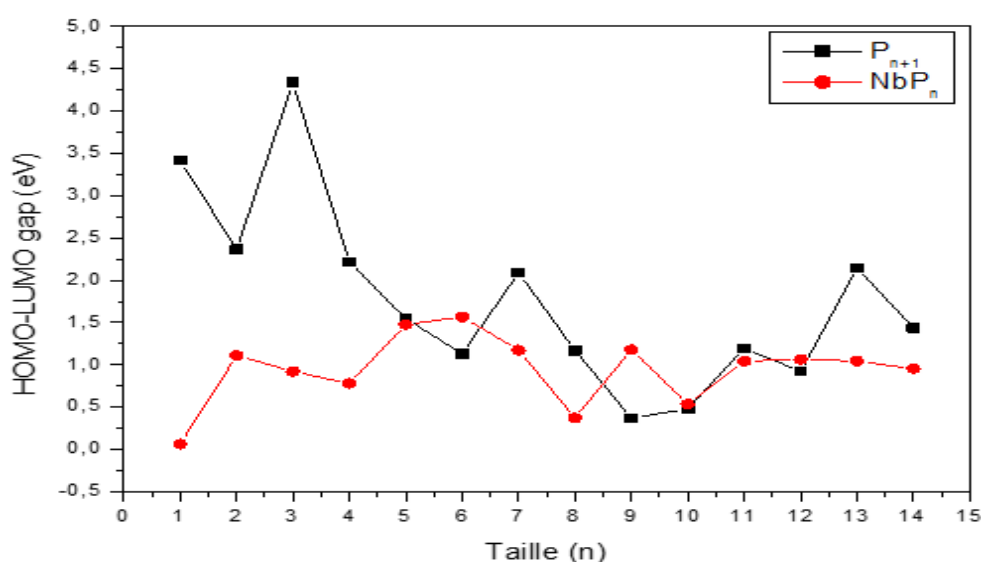
### 1.2.1.1. Interprétation des résultats :

Les résultats de calculs des énergies de cohésion des clusters de phosphore purs et phosphores dopés au niobium sont rapportées dans les tableaux (1) et (3). Et leurs évolutions de ces énergies en fonction de la taille des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  avec n varie de 1 à 14 sont représentées sur la figure (3) et ceci pour les structures les plus stables. Nous remarquons sur cette figure un accroissement monotone de l'énergie de cohésion avec la taille n pour les deux espèces. Cette augmentation est plus importante, surtout, pour les clusters de très faible taille. Ensuite, la cadence de cette augmentation diminue au fur et à mesure qu'on avance vers des tailles plus grandes. On remarque aussi que les énergies de cohésion des clusters de phosphore dopé au niobium sont plus grandes que celles des clusters de phosphore de taille correspondante. Ce qui signifie que l'atome de niobium contribue à améliorer considérablement la stabilité des clusters

de phosphore pur. On peut voir aussi que les énergies de cohésion des deux espèces convergent horizontalement vers 2.5 eV pour  $P_{n+1}$  et 2.9 eV pour  $NbP_n$ . Ceci est tout à fait logique car avec l'augmentation de la taille des clusters, on aura tendance à aller vers le massif et par conséquent l'énergie de cohésion convergera vers celle du cristal massif de l'espèce correspondante. Après cette analyse on peut conclure que la stabilité des clusters augmente lorsque ceux-ci sont dopés par un atome de métal. Ce qui peut être expliqué par la nature de liaisons formées suite au dopage par l'atome de niobium.

### 1.2.2. Gap HOMO-LUMO

Le gap HOMO-LUMO (en 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) dans le spectre des niveaux d'énergies du cluster mesuré (eV), c'est un paramètre très important dans l'étude de la stabilité des clusters et leurs réactivités chimiques. Il nous renseigne sur la stabilité d'une structure donnée et sur le degré de réactivité de cette structure face à une excitation extérieure. Dans la physique la valeur du gap HOMO-LUMO est plus petite dans des systèmes de grande taille. En général, lorsque la taille d'un système augmente, l'interaction entre les orbitales moléculaire augmente ce qui conduit à une augmentation de l'énergie du niveau HOMO et au même temps un certain degré de diminution de l'énergie du niveau LUMO et par suite un gap HOMO-LUMO plus réduit.



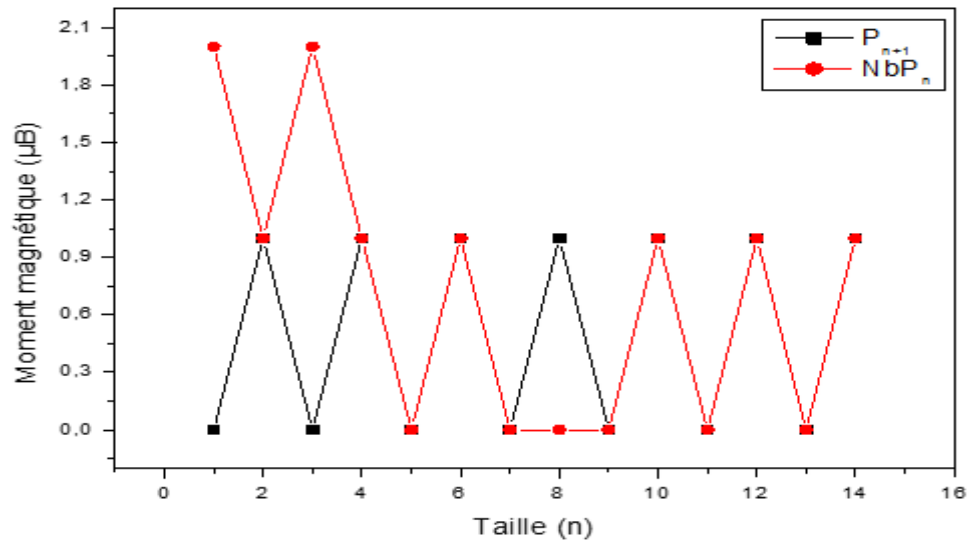
**Figure 4.4 :** Évolution du gap humo-lumo en fonction de la taille des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  ( $n=1$  à 14).

### 1.2.2.1. Interprétation des résultats :

Les résultats de calcul du gap HOMO-LUMO des clusters les plus stables de phosphore pur et le phosphore dopé au niobium sont données dans les tableaux (1) et (3). L'évolution de ce paramètre en fonction de la taille des clusters pour les deux espèces  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  avec n varie de 1 à 14 est représentée sur la figure (04). On observe que les gaps HOMO-LUMO présentent une évolution avec des fluctuations paires-impaires et une tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille. D'après la figure (04) on voit clairement que la structure la moins réactive est celle de  $NbP_1$  et son HOMO-LUMO gap est de 0.1 (eV). Pour les clusters de phosphore pur de taille n impaire ont tendance à afficher des gaps HOMO-LUMO plus grands que ceux des clusters de taille n paire. Ce qui signifie que les clusters de taille n impaire sont plus stable et moins réactifs que ceux des clusters de taille n paire. Les clusters ( $P_2$ ,  $P_4$ ,  $NbP_6$ ,  $P_8$ ,  $NbP_9$ ,  $P_{12}$  et  $P_{14}$ ) possèdent les plus grands HOMO-LUMO gaps. Ce qui nous renseigne sur la stabilité relativement importante de ces clusters car il faut fournir une énergie importante pour extraire un électron de l'orbite HOMO vers l'orbite LUMO comparativement aux autres clusters. Les clusters ( $NbP_1$ ,  $NbP_4$ ,  $P_7$ ,  $NbP_8$ ,  $P_{10}$ ,  $NbP_{10}$  et  $P_{11}$ ) possèdent les valeurs les plus faibles des gaps HOMO-LUMO. Ce qui prouve le caractère fortement métallique des liaisons qui règnent dans ces clusters. On remarque aussi que les gaps HOMO-LUMO des clusters de phosphore dopé sont généralement inférieurs à ceux des clusters phosphore purs ce qui signifie que le dopage par le niobium améliore la réactivité des clusters de phosphore purs.

### 1.3. Étude des propriétés magnétiques

Dans cette partie de travail nous examiner le comportement magnétique des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$ . En comparant les clusters purs de ceux dopés, qui sont fortement dépendantes de la taille et la composition, peut affecter considérablement leurs propriétés magnétiques, notre étude se base sur le moment magnétique total définie par la différence entre la charge totale de la population des électrons en spin up et celle en spin down. Il est intéressant de noter que le phosphore possède un moment magnétique  $\frac{1}{2}$  et le niobium a un caractère paramagnétique qu'il ne possède pas d'aimantation spontanée. La figure (4.5) représente l'évolution du moment magnétique de spin en fonction de la taille des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  avec n varie de 1 à 14.



**Figure 4.5 :** Evolution du moment magnétique de spin en fonction de la taille des clusters de  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  ( $n=1$ ).

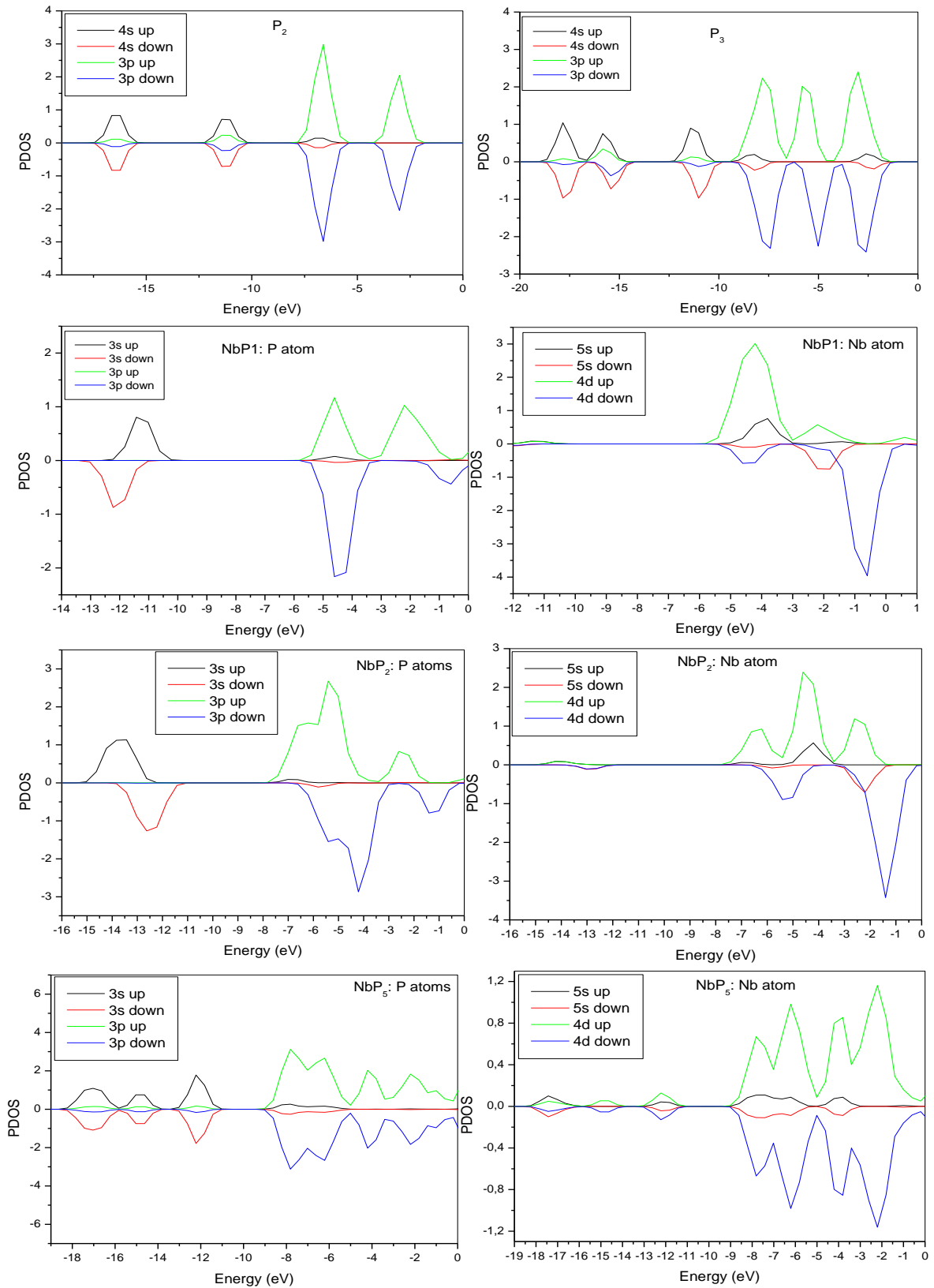


Figure 4.6 : Densités d'états partielles des clusters :  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $NbP_1$ ,  $NbP_2$ ,  $NbP_5$ .

### 1.3.1. Interprétation des résultats

Sur la Figure (4.5), on remarque bien que le moment magnétique des clusters de phosphore purs adopte un comportement oscillatoire alterné avec des valeurs du moment magnétique variant entre  $0 \mu_B$  et  $1 \mu_B$  selon que le nombre d'atomes dans le cluster est pair ou impair. L'interprétation de ce comportement est directement liée à la structure électronique des atomes de phosphore. En effet, les atomes de phosphore possèdent une configuration électronique avec un nombre impair d'électrons de valence. Dans la structure électronique (niveau d'énergies) finale des clusters de phosphore purs, les électrons se placent dans des niveaux d'énergie en respectant la règle de Hund ; si le nombre total d'atomes dans le cluster est pair, on aura un nombre impair d'électrons, par conséquent le dernier niveau occupé le sera par un seul électron non apparié. Ce qui donne un moment magnétique égal à  $1\mu_B$ . Dans le cas contraire (nombre pair d'électrons), le dernier niveau sera occupé par deux électrons appariés et le moment magnétique total sera égal à  $0 \mu_B$ . Pour mieux comprendre l'origine du moment magnétique et son comportement en fonction du nombre d'atomes, nous avons calculé et tracé dans la figure (4.6) les Densité d'Etats Partielle PDOS des clusters  $P_2$  qui possède un moment magnétique de  $0 \mu_B$  et du cluster  $P_3$  qui possède un moment magnétique de  $1 \mu_B$ . On remarque bien que dans le cas de  $P_2$ , les densités d'états partielles des couches de valences 4s et 3p en spin up sont en symétrie parfaite avec les densités d'états partielles des mêmes couches de valences en spin down, ce qui explique le moment magnétique de  $0\mu_B$ . Cependant, dans le cas de  $P_3$ , les densités d'états partielles des couches de valences 4s et 3p en spin up ne sont pas en symétrie avec les densités d'états partielles en spin down avec un décalage plus ressenti dans la sous couche 3p. Ceci veut dire que le moment magnétique de  $1\mu_B$  est dû principalement à l'asymétrie de la sous couche 3p et un peu moins à la sous couche 4p.

Dans le cas des clusters de phosphore dopé au niobium, on remarque sur la Figure (4.5) que le moment magnétique des clusters de phosphore dopés adopte un comportement oscillatoire mais non alterné avec des valeurs du moment magnétique variant entre  $0 \mu_B$  et  $2 \mu_B$  passant par la valeur  $2\mu_B$ . Ce comportement peut être lié directement à structure géométrique des clusters de  $NbP_n$  et la position de l'atome dopant Nb dans la cage du cluster de phosphore. En effet, dans certaines situations il se trouve que, à cause de la position de l'atome dopant au milieu de la cage, les recouvrements orbitaux des couches externes des atomes de phosphore recouvrent complètement celles de l'atome de Niobium. Ce dernier qui était à l'origine avec un moment magnétique non nul risque de se voir complètement perdre son moment magnétique à cause de ces nouvelles liaisons formées et les recouvrements orbitaux avec les orbitales de

l'atome dopant. Dans la Figure (4.6), nous avons montré les Densité d'Etats Partielle PDOS des clusters  $NbP_1$ ,  $NbP_2$  et  $NbP_5$  qui possèdent respectivement les moments magnétiques de  $2\mu_B$ ,  $1\mu_B$  et  $0\mu_B$ . Dans le cas de  $NbP_1$  et  $NbP_2$ , le moment magnétique est principalement dû à la sous couche 4d du Niobium avec un décalage plus des densités d'états plus prononcé dans le cas de  $NbP_1$ . Par contre, dans le cas de  $NbP_2$ , une symétrie parfaite entre les densités d'états de toutes les sous-couches en spin up et spin down est observée. Ce qui explique le moment magnétique nul de ce cluster.

## 2- Conclusion :

Un matériau désigne toute matière utilisée pour réaliser un objet au sens large. Ce dernier est souvent une pièce d'un sous-ensemble. C'est donc une matière de base sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue d'un usage spécifique. La nature chimique, la forme physique. La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, non métaux. Polymères, semi-conducteurs...etc). Elle se focalise sur l'étude caractéristiques des matériaux et leurs propriétés mécaniques, électriques, chimiques, thermiques, optiques et magnétiques.

Dans ce dernier chapitre pour les propriétés structurales des clusters de phosphore purs et dopées aux niobium nous avons déterminer les structures géométriques les plus stables en énergies des clusters de  $P_{n+1}$  ( $n=1-14$ ) nous avons déterminé les structures géométriques des plus stables et leurs isomères en énergies des clusters  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ). Nous avons montré que le dopage par un atome de niobium peut introduire des modifications importantes sur les structures géométriques des clusters de phosphore pur. Nous avons montré que l'atome de niobium tend à s'absorber au centre des clusters de  $P_n$ , pour former le maximum de liaison. Les clusters les plus stables sont ceux qui ont des énergies de cohésion plus élevée. Ensuite nous avons déterminé quelque propriété électronique comme l'évolution de l'énergie de cohésion et le gap HOMO-LUMO en fonction de la taille des clusters  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  ( $n=1-14$ ) nous avons aussi déterminé l'évolution du moment magnétique de spin en fonction de la taille des clusters  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  et nous avons essayé de comprendre comment ces propriétés changent avec le dopage par un atome de niobium. Nous avons confirmé les résultats de l'étude structurale et nous avons aussi déterminé les densités des clusters  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $NbP_1$ ,  $NbP_2$  et  $NbP_5$

# Conclusion Générale



### Conclusion générale :

Dans ce mémoire purement théorique nous avons étudiés les propriétés physico-chimiques des nanostructures des clusters de phosphore purs et dopés aux métaux de transition exactement dopés par un atome de niobium de taille allant de 2 à 14 atomes dans le cadre d'étude théorique porté sur les différentes approximations de l'équation de Schrödinger à  $N$  particules en interactions dont la solution impossible à résoudre, ensuite nous avons déterminé les approximations de Born-Oppenheimer, Hartree, Hartree-Fock. Nous avons aussi présenté l'approche et la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été bien définies telles que : les deux approximations ( la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA) ) et les fonctions hybrides. L'optimisation de la géométrie a été effectuée grâce à la méthode du gradient généralisé, intégrée dans le code SIESTA.

Notre étude est composée en deux parties. Dans la première partie nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables de phosphore pur et les structures géométriques les plus stables et leurs isomères pour le phosphore dopé par un atome de niobium après avoir fixé quelques paramètres importants. L'étude géométrique des clusters montre que les structures les plus stables sont ceux qui ont des énergies de cohésion plus élevées. Nous avons consacré la plus grande partie de notre travail à l'étude des clusters  $\text{NbP}_n$  ( $n=1-14$ ) pour lequel nous avons déterminé les structures géométriques. Nous avons montré que le dopage par l'atome de niobium introduit des modifications notables sur les structures géométriques des clusters de phosphore pur. Nous avons remarqué que l'atome de niobium s'aborde au centre des clusters  $\text{P}_n$ . Et la stabilité des clusters dépend de l'énergie de cohésion, nombre de liaisons avec l'atome de niobium et de la symétrie.

Dans la seconde partie nous avons étudié l'évolution des propriétés électroniques et magnétiques des clusters les plus stables pour les clusters  $\text{P}_{n+1}$  et  $\text{NbP}_n$  en fonction de leurs tailles. L'étude des propriétés électroniques a été réalisée via la détermination de l'énergie de cohésion du gap HOMO-LUMO. L'énergie de cohésion du phosphore dopé par un atome de niobium est généralement plus élevée que celle du phosphore pur. Ce qui signifie que l'atome de niobium contribue à améliorer considérablement la stabilité de phosphore pur. L'évolution du gap HOMO-LUMO pour les deux espèces  $\text{P}_{n+1}$  et  $\text{NbP}_n$  nous a permis d'identifier les structures moins réactives et celles présentant un caractère métallique. Cette étude nous a démontré que les valeurs du gap HOMO-LUMO du phosphore pur sont généralement supérieures à celles du phosphore dopé.

## Conclusion générale

L'évolution des propriétés magnétiques a été observée pour les deux clusters  $P_{n+1}$  et  $NbP_n$  cette étude faite sur la base du moment magnétique total de spin. L'analyse a montré que le moment magnétique des clusters de phosphore purs adopte un comportement oscillatoire alterné avec des valeurs du moment magnétique total des deux clusters étudiés varie entre  $0 \mu_B$  et  $1 \mu_B$  selon le nombre d'atomes dans le cluster (pair ou impair). Finalement nous avons étudié les densités d'états partielles des clusters :  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $NbP_1$ ,  $NbP_2$  et  $NbP_5$

Comme perspective à notre travail de recherche, nous projetons de pousser davantage sur une étude géométrique des clusters montre que les plus stables sont ceux qui ont des énergies de cohésion plus élevée et le dopage par un atome de niobium introduit des modifications notables sur les structures géométriques des clusters de phosphores purs. L'énergie de cohésion de phosphore dopé par un atome de niobium contribue à améliorer considérablement la stabilité de phosphore pur.

# Bibliographie

## *Références bibliographiques*

- [1] Y. Champion, J. Bigot - NanoStructured Materials. Vol. 10. No. 7, (1998) pp. 1097-1110
- [2] E. Gaffet, G. Le Caër - Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, vol. 5 (2004), 91 - 129
- [3] E. Gaffet, F. Bernard - Annales de Chimie / Science des Matériaux, 27(6) (2002) 47 – 59
- [4] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361-489 (1926).
- [5] [http://fr.cdn.v5.futurasciences.com/buildsv6/images/mediumoriginal/a/9/a/a9a35096bf\\_50075664\\_4751-image2.jpg](http://fr.cdn.v5.futurasciences.com/buildsv6/images/mediumoriginal/a/9/a/a9a35096bf_50075664_4751-image2.jpg)
- [6] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [7] D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos: Soc 24, 89-426 (1928).
- [8] W. Pauli, Phys. Rev. 58, 719 (1940).
- [9] V. Z. Fock, Phys. Rev. 61, 126 (1930).
- [10] JAAFAR ALI. Thèse de Doctorat : 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.
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, Phys.Rev.,140,1133(1965).
- [12] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equation including exchange and correlation effects. Phys. Rev, 140 (41): 11133-11138, Nov 1965.
- [13] D. C. Langreth and J.P. Perdew.Phys. Rev.B21, 54 69(1980)
- [14] D.C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. Lett.47, 446(1981)
- [15] C.D.Huand ,D.C. Langreth.Phys.Scr.32,391(1985)
- [16] J.P. Perdew, Phys.Rev. B33, 8822(1986)
- [17] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys.Rev. B33, 8800(1986).
- [18] A. D. Becke, Phys. Rev. A38, 3098(1988)
- [19] J.P. Perdew, Y. Wang and K. Burke, Phys.Rev. B57,16533(1996)
- [20] J. P. Perdew, K. Burke and M. Emzerhof, Phys.Rev. Lett.78,1396(1997)
- [21] Perdrew, J. P, Wang, Y, Phys. Rev. B 33, 8800, 1986
- [22] Perdrew, J. P, Wang, Y, Phys. Rev. B 45, 13244, 1995
- [23] Becke, A. D. Phys. Rev. A 38, 3098, 1988
- [24] Lee, C. Yang, W., Parr, R.G. Phys. Rev. B 37, 785, 1966
- [25] Colle, K. Salvetti,O. Theoret. Chim. Acta 37, 329, 1975

- [26] Colle. K Salvetti, O. Theoret. Chim. Acta 53, 55, 1979
- [27] V. Heine, The pseudopotential concept, in H. Ehrenreich, F.Seitz and D. Turnbull, eds., solid state physics vol. 24 (Academic press,Newyork) 1-36 (1970).
- [28] W. E. Picket. pseudopotential, computer physics report 9, 115-198(1989).
- [29] A. BECHIRI, thèse Doctorat d'état "EFFETS DU DESORDRE ET DU SUBSTRAT SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DANS LES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS III-V".Université Mentouri-Constantine.(2006).
- [30] C. Herring. A new method for calculating wave function in crystals. Phys. rev. 57, 1163-1177 (1940).
- [31] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43,1494 (1979).
- [32] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [33] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter. phys. rev. B 54, 1703 (1996).
- [34] C. Hatwigsen, S. Goedecker and J. Hutter. Phys. Rev. B 58, 3641(1998).
- [35] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [36] G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 28, 4199 (1982).
- [37] G. P. Kerker. J. Phys. C 13, 189 (1980).
- [38] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B42, 1993 (1991).
- [39] -E.Aetacho,J.D.Gale,A.Garcia, J.Junquera,p.Ordejon, D.S'anchez portal et J.M.Soler, SIESTA (3.0- rc2), Fundacion on General universidad Autonoma De Madrid.
- [40] Bouafia, Khadra. 2017. Étude du comportement physique des nanostructures pour les matériaux graduée (F.G.M). Sidi Bel Abbes, Matériaux et Développement Durable, Algérie : s.n., 11 Décembre 2017. p. 7.
- [41] Beaudin I. (2006) La mobilité du phosphore. Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec (C.R.A.A.Q.), 143 p.
- [42] Deronzier G., Choubert J. M. (2004) Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, Document technique FNDAE n°29, 49 p.
- [43] Alaine Astier.Larousse Encyclopédie les Allumettes Françaises ou la singulière Histoire des Empoisonnements par le phosphore blanc.Revue d'histoire de la pharmacie ,1997.
- [44] cantillon p (2005) le phosphore : Sources,flux et rôle pour la production végétale l'eutrophisation production animales paris-INRA,18 (3) , 153. Pages. (ISBN9780871706850).
- [45] Huheey J-E., Keiter E.A.et Keiter A.L.,chimie inorganique, de Boeck 1996,(ISBN 978-2-8041-8731-6),P.24.

- [46] Métaux de transition. Gerloch M, Constable EC. Transition metal chemistry. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, 211 p.
- [47] G. Lefebvre, L. Sajas, Ph.Teyssié. Catalyse par complexe de coordination, Paris7 (1972).
- [48] F. BASOLO, Transition Metal Chemistry, 2 vol., Amer. Chem. Soc., Washington (D.C.), 1973-1977
- [49] F. BASOLO & J.L. BBURMEISTER dir., On being well-coordinated: a halfcentury of rese
- [50] J.M. BREGEAULT, Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition, Masson, Paris, 1992
- [51] P.A. COX, Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structures and Properties, Oxford Univ. Press, New York, 1992
- [52] S. Richard, E.A. (éd.), Mineral profile. Niobium-tantalum, Landers, British Geological Survey, p. 1, ainsi que « Tantalum and Niobium – Early History », sur Tantalum-Niobium International Study Center. (2011).
- [53] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., p.2804 (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [54] M.H. Read, C. Altman, Appli. Phys. Lett. 7 (1965) 51.
- [55] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., p.2804 (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [56]. K. Balasubramanian and P. Y. Feng. Chem. Phys. Lett., 1988, 146, 155.
- [57]. C. Y. Cha, G. Gantefor, and W. Eberhardt. J. Chem. Phys., 1994, 100, 995.
- [58] A. Schnepf and H. Schnockel. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 3532
- [59]. H. J. Himmel and B. Gaertner. Chem. Eur. J., 2004, 10, 5936.