

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



Université A. MIRA - Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de physique

**Mémoire de Master**

Présenté par :

*M<sup>r</sup>* Messaoudi Nadir

*En vue de l'obtention de diplôme de master en physique*

*Spécialité : Physique et Nano composites*

**Thème :**

---

# Etude des propriétés physiques des nano-structures de métaux de transition : $Cu_nNi_m$

---

Soutenu le : 25 / 06 /2014

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Belkhir	Mohamed Akli	physique	président
Rezouali	Karim	physique	Examineur
Tariket	Yacine	physique	Examineur
Mahtout	Sofiane	physique	Encadreur

\* 2014 - 2015 \*

## Remerciements

*Ma première reconnaissance et ma profonde gratitude doivent être exprimées à DIEU qui m'a donné la patience, le courage et la volonté.*

*Ce travail a été effectué au sein du département de physique de l'université de Béjaïa.*

*Je remercie aussi mes parents, mon frère et mes sœurs, Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à monsieur Mahtout Sofiane, qui m'a apporté tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience. Sa patience et ses conseils m'ont permis de mener à bien ce modeste travail de recherche.*

*Je remercie également Monsieur M. Belkhir, professeur à l'université de Béjaïa, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter d'être le président de jury de ce mémoire. Mes plus vifs remerciements vont à Messieurs K. Rezouali et Y. Tariket à l'université de Béjaïa et qui me font l'honneur de participer à ce jury.*

*Je remercie également mes collègues de la section, pour leurs soutiens tout au long de ce travail.*

*Enfin, j'adresse tous mes chaleureux remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail...*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>6</b>
<b>1 Cadre théorique</b>	<b>1</b>
1.1 Formalisme fondamental . . . . .	1
1.1.1 Équation de Schrödinger . . . . .	1
1.1.2 Approximations fondamentales . . . . .	2
1.1.3 Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) . . . . .	5
1.2 Méthodes de la modélisation moléculaire . . . . .	10
1.2.1 Les pseudo-potentiels . . . . .	10
1.2.2 La dynamique moléculaire . . . . .	11
1.2.3 Différentes méthodes de dynamique moléculaire . . . . .	12
<b>2 Généralité sur les métaux de transition (Cu , Ni)[29]</b>	<b>14</b>
2.1 Présentation des métaux de transition . . . . .	14
2.1.1 Le nickel . . . . .	15
2.1.2 Le cuivre . . . . .	16
2.2 Propriétés particulières des métaux de transition . . . . .	17
2.2.1 Structure cristalline des métaux de transition . . . . .	18
2.3 Structure des clusters . . . . .	19
2.3.1 Introduction . . . . .	19
2.3.2 Classification des clusters . . . . .	19
2.3.3 Forme géométrique des clusters . . . . .	20
<b>3 Description du code de calcul</b>	<b>21</b>
3.1 Introduction . . . . .	21
3.2 Le code SIESTA . . . . .	21

3.3	SIESTA fournit par habitude . . . . .	22
3.3.1	Exécution du programme . . . . .	22
3.3.2	Fichier de données d'entrée . . . . .	22
3.3.3	Descripteurs généraux de système . . . . .	23
3.3.4	Définition de base : . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Propriétés physique des clusters de <math>Cu_nNi_m</math> (<math>n + m \leq 8</math>)</b>	<b>26</b>
4.1	Introduction . . . . .	26
4.2	Etat de l'art du sujet . . . . .	26
4.3	Résultat de calcul : . . . . .	28
4.4	Analyse structurale des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $2 \leq n + m \leq 8$ ) . . . . .	30
4.4.1	Les clusters de taille $n+m=2$ . . . . .	31
4.4.2	Les clusters de taille $n+m=3$ . . . . .	31
4.4.3	Les clusters de taille $n+m=4$ . . . . .	32
4.4.4	Les clusters de taille $n+m=5$ . . . . .	33
4.4.5	Les clusters de taille $n+m=6$ . . . . .	34
4.4.6	Les clusters de taille $n+m=7$ . . . . .	35
4.4.7	Les clusters de taille $n+m=8$ . . . . .	36
4.5	Etude des propriétés électroniques des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $n + m \leq 8$ ) . . . . .	37
4.5.1	Energie de cohésion : . . . . .	37
4.5.2	Gaps HOMO-LUMO : . . . . .	40
4.6	Etude des propriétés magnétiques des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $n + m \leq 8$ ) . . . . .	42
	<b>Conclusion générale</b>	<b>44</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>45</b>

# Table des figures

2.1	Les métaux de transition . . . . .	15
4.1	Structures de plus basses énergies des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $n+m=2$ ). . . . .	31
4.2	Structures de plus basses énergies des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $n+m=3$ ) . . . . .	31
4.3	Structures de plus basses énergies des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $n+m=4$ ) . . . . .	32
4.4	Structures de plus basses énergies des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $n+m=5$ ) . . . . .	33
4.5	Structures de plus basses énergies des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $n+m=6$ ) . . . . .	34
4.6	Structures de plus basses énergies des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $n+m=7$ ) . . . . .	35
4.7	Structures de plus basses énergies des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $n+m=8$ ) . . . . .	36
4.8	Energie de cohésion par atome des clusters de $Cu_n$ et de $Ni_m$ ( $2 \leq 8$ ). . . . .	38
4.9	Evolution de l'énergie de cohésion par atome des clusters de $Cu_nNi_m$ pour les clusters de taille : $n+m=8$ , $n+m=7$ et $n+m=6$ . . . . .	39
4.10	Evolution de l'énergie de cohésion par atome des clusters de $Cu_nNi_m$ pour les clusters de taille : $n+m=5$ , $n+m=4$ , $n+m=3$ et $n+m=2$ . . . . .	39
4.11	Evolution du gap HOMO-LUMO des clusters de $Cu_nNi_m$ on fonction du nombre d'atomes Ni pour les clusters de tailles : $2 \leq n + m \leq 8$ . . . . .	41
4.12	Moment magnétique total des clusters de $Cu_nNi_m$ pour les tailles : $n+m=8$ , $n+m=7$ et $n+m=6$ . . . . .	43
4.13	Moment magnétique total des clusters de $Cu_nNi_m$ pour les tailles : $n+m=8$ , $n+m=7$ et $n+m=6$ . . . . .	43

# Liste des tableaux

2.1	Les principales caractéristiques du nickel . . . . .	16
2.2	Les principales caractéristiques du Cuivre . . . . .	16
4.1	Groupe de symetrie, énergie de cohésion par atome $E_b$ (eV/atome), l'HOMO-LUMO gap en spin $\Delta E \uparrow$ (eV) et en spin $\Delta E \downarrow$ (eV) et le moment magnétique total des clusters de $Cu_nNi_m$ dans la gamme de taille $n=2-8$ . . . . .	29

# Introduction générale

Depuis les années 70 les nanomatériaux ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs en physique et chimie quantique. Cet intérêt a été motivé par les nombreuses éventuelles applications de cette classe de matériaux en nanotechnologie, d'une part et d'autre part, les propriétés physiques de ces systèmes minuscules et qui se trouvent complètement différentes de celles des mêmes matériaux dans leurs états massifs. Une bonne connaissance des structures électroniques est un facteur important pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre un problème à grand nombre d'électrons et noyaux en interactions, ce qui rend impossible la résolution directe de l'équation de Schrödinger. La physique du solide et des nanomatériaux sont liées entre eux aux avancées technologiques, qui ont lieu dans les domaines de la micro et nanoélectronique. La bonne connaissance des propriétés des matériaux est primordiale pour la fabrication des dispositifs électroniques et la découverte de nouveaux matériaux avec des propriétés très intéressantes.

La théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) a marqué une étape importante de la compréhension des propriétés physiques des solides. Cette théorie développée en 1964-1965 par Hohenberg, Kohn et Sham présente une réduction d'un problème à  $N$  corps à un problème à un seul corps dans un champ effectif. Elle fournit une base théorique pour le calcul de la structure électronique. L'idée fondamentale est que les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. La DFT donne dans une grande majorité des cas, des résultats satisfaisants par comparaison avec l'expérience. De nombreuses méthodes de calculs des structures électroniques ont été utilisées ultérieurement avant l'avènement de la DFT. On distingue deux grandes catégories :

- les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites : semi-empiriques.
- les méthodes de premiers principes ou *ab initio*, basée sur la résolution des équations mathématiques sans ajustement des paramètres.

Cela permettra d'élucider un grand nombre des questions relatives à des phénomènes physiques très complexes. Pour réaliser ce travail nous avons commencé par une partie théorique et une recherche bibliographique dans laquelle nous avons regroupé le contexte théorique, les approximations fondamentales de la physique du solide, les pseudo potentiels et les différentes dynamiques moléculaires utilisées. Ensuite nous avons présenté le programme utilisé, le code SIESTA. En dernière lieux nous exposons les résultats du dépouillement, de l'analyse du traitement et l'interprétation des résultats obtenus sur les clusters de  $Cu_nNi_m$  et  $n + m \leq 8$ . Enfin en termine par la conclusion.



# Chapitre 1

## Cadre théorique

### 1.1 Formalisme fondamental

#### 1.1.1 Équation de Schrödinger

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble des particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde  $\psi$  qui satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] :

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

où :

- H l'opérateur hamiltonien de système.
- E les valeurs propres désignent les valeurs de l'observable d'énergie.

Pour un système constitué de  $N_e$  électrons en interactions de coordonnées d'espaces  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$  et  $N_n$  noyaux de coordonnées d'espace  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}$ . L'opérateur H s'écrit comme :

$$H = -1/2 \left[ \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 \right] + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes de l'équation précédente, représentent les énergies cinétique des électrons et des noyaux, respectivement. Les trois derniers termes représentent les interactions électron-électron, électron-noyau et l'interaction noyau-noyau respectivement. Le problème est celui d'un système à  $(N_e + N_n)$  corps en interaction, dont la résolution analytique et rigoureuse de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le moyen à quelques approximations.

## 1.1.2 Approximations fondamentales

### Approximations de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique et la partie nucléaire de la fonction d'onde  $\psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer l'opérateur hamiltonien  $H$  s'écrit comme suit :

$$H = H_e + H_N \quad (1.3)$$

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

$$H_e = (-1/2) \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i=a}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (1.4)$$

et

$$H_N = -1/2 \sum_{i=a}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (1.5)$$

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

1. équation de Schrödinger nucléaire donnée par :

$$H_N \theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = E_N \theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) \quad (1.6)$$

2. et celle correspondant au système électronique :

$$H_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (1.7)$$

La fonction d'onde :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (1.8)$$

peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes.

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (1.9)$$

1.  $\phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$  la fonction d'onde électronique.
2.  $\theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$  la fonction d'onde nucléaire.

Le problème maintenant consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique.

$$\left[-1/2 \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}\right] \psi(\vec{r}_1, \dots, r_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, r_{N_e}) \quad (1.10)$$

Même à ce stade d'approximation, la présence de terme bi-électronique associé à l'interaction électron-électron rend la résolution analytique de cette équation impossible.

### Approximation de Hartree

L'approximation introduite par Hartree [3] en 1928, consiste à remplacer le système à  $N_e$  électrons en interaction par un système à  $N_e$  électrons indépendants, où chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). La fonction d'onde électronique de système est alors le produit des fonctions d'ondes mono-électronique  $\phi_i(\vec{r}_i)$  :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, r_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi(\vec{r}_i) \quad (1.11)$$

L'Hamiltonien électronique donnée par l'équation (1.4) s'écrit comme la somme Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} -1/2 \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.12)$$

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 :

$$\left[-1/2 \nabla_i^2 + U_i \vec{r} + V_H^i(\vec{r})\right] \phi(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.13)$$

où :

$$- U_i \vec{r} = - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}$$

$$- V_H^i \vec{r} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

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

$U_i(\vec{r})$  le potentiel extérieur de noyau,  $V_H^i \vec{r}$  est le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree et  $\rho_i(\vec{r})$  représente la densité électronique. La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendants et il n'existe aucune méthode directe permettant de les calculer simultanément. La fonction d'onde donnée par l'équation (1.10) est

incomplète, car elle ne prend en compte ni l'indiscernable des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui ci a montré que pour les fermions, une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

### Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [5] il a montré, que les équations de Hartree négligent un terme important. Le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par constructions sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\psi_e(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

–  $\vec{r}$  variable d'espace

–  $\vec{\sigma}$  variable de spin

Écrite sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous cette forme :

$$[-1/2\nabla_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H\vec{r} + V_x(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (1.15)$$

$V_x(\vec{r})$  est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock est défini par son effet sur une fonction d'onde  $\phi_i(\vec{r})$  :

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}) \quad (1.16)$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations Hartree-Fock compliquée .

### Approximation de Hartree-Fock-Slater( méthode de $X_\alpha$ )

Pour franchir de l'obstacle courant au caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock, Slater[6] a proposé d'écrire le potentiel d'échange  $V_x$  pour un

gaz d'électron homogène de densité  $\rho(\vec{r})$  sous la forme suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha\left[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi}\right]^{1/3} \quad (1.17)$$

Et  $\alpha$  paramètre ajustable sans dimension. Cette méthode est connue sous le nom de la méthode  $X_\alpha$ . La forme simple et locale du potentiel d'échange, permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques avec des temps de calculs raisonnables. Mais si ce choix intuitif conduit à des résultats qualitativement acceptables, ces résultats restent néanmoins quantitativement loin d'évidence. La méthode  $X_\alpha$  méconnaît les relations électroniques car, en réalité, les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus rapide et complexe. Selon Wigner [7], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire, plus un terme d'échange introduit par Fock c'est le terme d'énergie de corrélation  $E_{cor}$ . L'énergie d'échange et de corrélation est la somme de terme d'échange  $E_x$  introduit par Fock et l'énergie de corrélation  $E_{ex}$  et L'énergie totale de Hartree [7]

### 1.1.3 Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil mathématique très puissant dans la résolution des problèmes à plusieurs corps. L'idée fondamentale de cette théorie est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité[8]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement l'approche la plus réussie pour calculer la structure électronique de la matière. La théorie de la fonctionnelle de la densité prévoit une grande variété de propriétés moléculaires : structures moléculaires, fréquences vibratoires, énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, propriétés électriques et magnétiques, chemins de réaction, etc.

#### Origine de la théorie DFT

Historiquement, les travaux de Thomas (1927), Fermi (1927,1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant ont permis d'exprimer l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [9]. Cependant la DFT a commencé sérieusement avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [10] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

## Premier théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [10] ont énoncé leur premier théorème qui s'énonce ainsi : L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(x, y, z)$ . Nous avons L'expression de l'Hamiltonien électronique, d'un système poly-électronique est :

$$H = -1/2 \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n V(r_i) \quad (1.18)$$

$V(r_i)$  est le potentiel exercé par le noyau sur l'électron  $i$  appelé potentiel externe sous forme suivante :

$$V(r_i) = - \sum_k^N \frac{Z_k}{|R_k - r_i|} \quad (1.19)$$

$\rho_0(r)$  est la densité électronique au point  $r$  en intégrant cette densité ponctuelle sur tout l'espace, on obtient le nombre total d'électrons :

$$\int \rho(r) dr = n \quad (1.20)$$

L'énergie totale peut s'écrire comme :

$$E_0[\rho_0] = V_{Ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.21)$$

Et

$$V_{Ne}[\rho_0] = \int \rho(r)v(r)dr \quad (1.22)$$

La fonctionnelle de L'énergie peut s'écrire sous forme :

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0] \quad (1.23)$$

Et

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.24)$$

Où la fonctionnelle,  $F[\rho_0]$  est inconnue.

## Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème précise que  $F[\rho_0]$  la fonctionnelle qui permet d'arriver à l'énergie fondamentale, qui donne le niveau d'énergie le plus bas si seulement si la densité électronique

est la vraie densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = V_{Ne}[\rho(r)] + T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.25)$$

Autrement dit, pour une densité électronique, il doit satisfaire les deux conditions :

- $\rho(r) \geq 0$
- $\int \rho(r) dr = N$

L'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental.

Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité.

### Équation de Kohn et Sham

En 1965 W. Kohn et L. J. Sham ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie fondamentale  $E_0$  à partir de  $\rho_0$  [11]. Ils ont considéré un système fictif de référence noté  $s$ , constitué par  $n$  électrons non interagissant. Le système de référence possède la même densité électronique que dans le système réel :

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (1.26)$$

L'Hamiltonien de système de ce référence est :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n [-1/2\nabla_i^2 + V_s(r_i)] = \sum_{i=1}^n h_i^{ks} \quad (1.27)$$

Et

$$h_i^{ks} = -1/2\nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (1.28)$$

### Terme d'échange-corrélation

La différence de l'énergie cinétique  $\Delta T$  entre le système réel (électrons interagissants) et le système fictif (électrons non-interagissants).

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (1.29)$$

Et

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.30)$$

$\Delta V$  est la différence entre la répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}}dr_1dr_2 + \Delta[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (1.31)$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (1.32)$$

Et

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}}dr_1dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (1.33)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange-corrélation  $E_{xc}$ .

### Approximation de la densité locale (LDA)

Approximation de la densité locale[12] repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les terme d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. On est remplacée  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  la fonctionnelle d'échange-corrélation par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (1.34)$$

L'énergie d'échange-corrélation  $\varepsilon[\rho(\vec{r})]$  représente pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (1.35)$$

avec

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -3/4(3/\pi\rho(\vec{r}))^{1/3} \quad (1.36)$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac. Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [13] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ . Ces valeurs ont été ensuite interpolées Vosko, Wilk et Nusair (VWN)[14] et par Perdew et Zunger [15] pour aboutir à une forme analytique de  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , redire que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental de système électroniques mais pas les états excités.



## Approximation du gradient généralisé (GGA)

Approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [16-17] dans le but d'apporter une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité  $\rho(\vec{r})$  alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ , et sa formule mathématique d'énergie sous forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (1.37)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

- La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke pour le gradient.
- La partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW).

Il existe plusieurs versions de la GGA sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [18] et Perdew, Burke et Ernzerhof qui sont importantes [19].

## Succès et limites de la DFT

La DFT est une théorie dont les usages en (physique et chimie) quantique sont énormément importantes. Elle peut être employée pour expliquer différents résultats expérimentaux ou pour obtenir des grandeurs difficilement accessibles par l'expérience. La DFT est aussi utilisée pour calculer des énergies des systèmes chimiques et physiques, donnant accès aux géométries, à leur structures électroniques ou encore à leurs proportions. La DFT est une théorie de l'état fondamental électronique, elle ne permet donc pas de traiter des phénomènes faisant intervenir les états excités. Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toute fois, la méthode DFT endure encore de plusieurs défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [20].

## 1.2 Méthodes de la modélisation moléculaire

### 1.2.1 Les pseudo-potentiels

Qu'est-ce qu'un pseudo-potentiel ?

Le but de cette approche est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. On va retirer avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons. Une issue possible pour simplifier le problème est d'essayer d'utiliser une base d'ondes planes, ce qui permet d'exploiter au mieux la symétrie translationnelle du cristal, ainsi de considérer deux groupes d'électrons : les électrons de cœur (chimiquement inertes) et les électrons de valence qui sont des agents principaux des réactions chimiques. De cette séparation, on établit le modèle suivant : le noyau et les électrons de cœur forment le potentiel effectif, agissant sur les électrons de valence. On peut donc dire que le pseudo-potentiel comprend toutes les interactions existantes entre le noyau et les électrons de valence ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Cette approximation permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre car on réduit le nombre d'électrons dans notre système. Cela permet aussi (et notamment) de s'affranchir des résultats les plus localisés qui nécessitent le plus grand nombre d'ondes planes. Cette solution a été pour la première fois imaginée par Fermi en 1934. Hellmann proposa en 1935 un pseudo-potentiel pour le potassium de la forme : [21-22]

$$\omega(r) = -\frac{1}{r} + \frac{2.74}{r} e^{-1.16r} \quad (1.38)$$

L'utilisation des pseudo-potentiels à partir des années 50 vont suivre les travaux de Phillips et Kleinman. Pour mieux comprendre comment sont faits les pseudo-potentiels, nous allons étudier le pseudo-potentiel de Phillips et Kleinmann [21-23] qui fait partie de la classe des potentiels empiriques.

#### Les pseudo-potentiels ab-initio

La discipline de la physique utilise Aujourd'hui ce qu'on appelle les pseudo-potentiels ab-initio. Les pseudo-potentiels ab-initio à conservation de norme (ceux que nous avons utilisés par la suite) sont des pseudo-potentiels que l'on a ajustés en gardant la densité de charge des

électrons de cœur. Pour les électrons de valence, à partir d'un certain  $r_1$  (rayon de coupure), la pseudo-fonction d'onde doit coïncider avec la vraie fonction d'onde de valence. De plus la norme de la pseudo-fonction d'onde doit aussi être la même que celle de la fonction d'onde du système total. Tout cela se traduit par : [21-23]

$$R_l^{pp}(r) = R_l^{AE}(r) \quad (1.39)$$

si  $r > r_1$

$$\int_0^{r_l} dr |R_l^{pp}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_l} dr |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 \quad (1.40)$$

si  $r < r_l$

–  $R_l$  la partie radiale de fonction d'onde.

## 1.2.2 La dynamique moléculaire

### Introduction :

La première démarche pour la dynamique moléculaire n'ont pu se faire qu'avec l'apparition de l'ordinateur(1957) [24]. Les premières simulations ont été faites par Rahman [25], a travers leur simulation de l'argon liquide en 1964 avec un temps de simulation de  $10^{-11}$  s et ensuite de l'eau liquide [26] en 1971. La dynamique moléculaire tente à simuler le mouvement des atomes et des molécules au cours du temps pour l'état non équilibré. L'étude de la trajectoire d'une molécule avec les lois de la mécanique classique newtonienne permet de simuler les mouvements intramoléculaires que l'on peut visualiser ensuite en temps réel. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum, ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie.

### principe

Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle obéissant à la loi d'action de masse dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en fonction du temps.

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \quad (1.41)$$

Il est possible d'évaluer les données macroscopiques, comme l'énergie cinétique et la température. L'énergie cinétique se calcule selon la formule :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i^2|}{2m_i} \quad (1.42)$$

à partir d'énergie cinétique on peut obtenir la température :

$$E_c = \frac{k_b T}{2} (3N - N_c) \quad (1.43)$$

- $N_c$  : nombre de contrainte.
- $3N - N_c$  : nombre totale de degré de liberté.

La force qui s'exerce sur un atome  $i$  se trouve en position  $r$  est déterminée par la dérivation de la fonction potentielle :

$$\vec{F}_i = \frac{d\vec{E}(r_i, \dots, r_n)}{dr_i(t)} \quad (1.44)$$

- $E$  fonction de l'énergie potentielle totale d'interaction.
- $r_i$  coordonnées cartésiennes de l'atome  $i$ .

L'intégration les équations de vitesse et d'accélération se fait en partageant la trajectoire en une série d'états séparés par des intervalles de temps très courts dont la longueur définit le pas d'intégration  $\Delta t$  ce qui conduit à une trajectoire en fonction du temps. Connaissant la vitesse et l'accélération de l'atome  $i$  à l'instant  $t$ , on peut connaître sa position à l'instant  $t + \Delta t$  :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i \Delta t + \frac{1}{2} a_i \Delta t^2 \quad (1.45)$$

### 1.2.3 Différente méthodes de dynamique moléculaire

#### Méthode de "Steepest descent"

La méthode de steepest descent est le premier programme élaboré pour la minimisation et peut effectuer une optimisation de la géométrie. proposé par Wiberg[27] c'est une méthode de la plus grande pente. Après avoir calculer l'énergie correspondant à une géométrie initiale, on bouge chaque atome selon les trois coordonnées spatiales et on recalcule leur énergie pour chaque déplacement. Ceci revient à calculer la première dérivée uniquement. Ensuite on déplace tous les atomes sur une distance qui dépend de la dérivée en fonction des coordonnées cartésiennes, suite à l'opération précédent. En effet, la méthode "Steepest descent" consiste à rechercher la direction de plus grande pente au cours de laquelle la fonction objective  $F(x)$  décroît plus

rapidement. La direction suivie sera celle indiquée par la direction de la plus grande pente de la fonction d'énergie, qui est la direction dans laquelle l'énergie diminue le plus vite, du moins localement. l'inconvénient de cette méthode qu'elle est aléatoire et généralement longue. Vers la fin de chaque cycle de minimisation la convergence devient très lente au-delà des premiers cycles (phénomènes oscillants, remontée d'énergie).

### **Méthode du gradient conjugué**

Cette méthode a le même principe que la méthode Steepest descent. Pour une surface d'énergie quadratique une fonction de  $3N$  variables converge en  $3N$  pas [28]. cette méthode conserve une bonne efficacité, mais plus lents que méthode ( steepest descent ). Le pas est ajusté à cycle pour obtenir la meilleure diminution d'énergie. L'intérêt de cet algorithme est d'éviter un comportement oscillatoire autour du minimum et d'accélérer la convergence. Il se révèle cependant moins efficace ou même inutilisable (pas de convergence) pour des structures qui présentent beaucoup de mauvais contacts, telles que les structures moyennées sur la trajectoire d'une dynamique moléculaire.

# Chapitre 2

## Généralité sur les métaux de transition (Cu , Ni)[29]

### 2.1 Présentation des métaux de transition

Les métaux de transition sont les 38 éléments dont les numéros atomiques sont : 21 à 30 et 39 à 48 et 72 à 80 et 104 à 112. Ce nom ressort 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. Les métaux de transition ont une sous couche d'orbitale d incomplètement occupée en électrons.

Les cinq orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund. La stabilisation des métaux de transition obéissent à la règle de l'octet, le métal tend à accepter de la part des ligands qui s'entourent le nombre d'électrons nécessaires pour compléter sa couche de valence à un nombre optimal d'électrons de 18.

The diagram illustrates the periodic table with a focus on transition metals. It is divided into s Elements (groups 1-2), p Elements (groups 13-18), d Elements (transition metals, groups 3-10), and f Elements (lanthanides and actinides). A red box highlights the d-block transition metals. Below the main table, a detailed table provides atomic weights and atomic numbers for these elements.

44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,39
<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
88,906	91,224	92,906	95,94	98,906	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41
<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>
<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
138,91	178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59
<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>
<b>57</b>	<b>72</b>	<b>73</b>	<b>74</b>	<b>75</b>	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>	<b>79</b>	<b>80</b>

FIGURE 2.1 – Les métaux de transition .

### 2.1.1 Le nickel

Le nickel est un métal blanc argenté, appartenant au groupe de fer ductile. Il est abondant dans les météorites et à l'intérieur de globe terrestre, avec un classement au cinquième rang par ordre d'abondance. Le nickel présente un aspect grisâtre et se dissout facilement dans l'acide nitrique dilué, tandis que dans les solutions concentrées il est passif. Il est stable dans les solutions basiques. Les propriétés physico-chimiques de nickel sont regroupées dans le tableau suivant.

TABLE 2.1 – Les principales caractéristiques du nickel

Nom, Symbole, Nombre atomique	nickel, Ni, 28
Poids atomique	58.70
Configuration électronique	$[Ar]4s^23d^8$
Densité ( $g/dm^3$ )	8902(298 k)
Volume molaire( $cm^3.mol^{-1}$ )	6.59 (298K)
Enthalpie de fusion	$17.6kJ.mol^{-1}$
Etat physique	Etat physique
Rayon atomique	124.6 A°
Point de fusion	1455 ° C
Point d'ébullition	2913 ° C
Etat d'oxydation	2 et 3
électronégativité	1.91 eV
enthalpie d'évaporation	$374.8kJ.mol^{-1}$
structure cristalline	cubique à face centrée

### 2.1.2 Le cuivre

Le cuivre est l'un des métaux rare qui existe à l'état naturel. Il résiste à l'air et à l'eau et il se patine lentement en présence de carbonate, il est de couleur rougeâtre. Le cuivre s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte. Les principales caractéristiques de cuivre sont résumées dans le tableau suivant.

TABLE 2.2 – Les principales caractéristiques du Cuivre

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique, Dureté	$8920kg/m^3$
Densité	8,94
Volume molaire	7,09 cm <sup>3</sup> /mol
Masse atomique	63,536 g/mole



**Continue...**

Rayon atomique	135(145) Å
Rayon de Van der Waals	140 Å
Rayon ionique	73 Å
Configuration électronique	$[Ar]3d^{10}4s^1$
Structure cristalline	Cubique face centrée
Température de fusion	1357,6 K (1084,6 ° C )
Température de vaporisation	2840 K
Énergie de vaporisation	300,3 kJ/mol
Énergie de fusion	13,05 kJ/mol
Vitesse du Son	3570 m/s à 293,15 K
Résistivité électrique	$1,73 \cdot 10^{-8} W.m$
Susceptibilité magnétique	- 0,086
Capacité calorifique spécifique	380 J/ kg. K
Coefficient de dilatation linéaire	$1,7 \cdot 10^{-5} C^{-1}$

## 2.2 Propriétés particulières des métaux de transition

L'énergie de liaison élevée entre les atomes et la grande chaleur de sublimation sont des caractéristiques de l'état métallique. Ceci explique les propriétés particulières des métaux :

1. Conductivité thermique et électrique élevées dues aux électrons libres qui se déplacent dans le champ potentiel du réseau.
2. Plasticité élevée due à la périodicité de leur structure atomique.
3. Émission thermoélectronique.
4. Coefficient de température de la résistivité positif.
5. Les métaux aux niveaux énergétiques d ou f incomplets sont dits de transition, et dits simples si ces niveaux d ou f sont complets ou inoccupés [30]. Les métaux de transition se distinguent des métaux simples par leurs propriétés : - Variabilité de la valence. - Paramagnétisme. - Ferromagnétisme de certains éléments (Fe, Ni, Co, ...)

6. Les métaux de transition sont groupés en trois séries d'éléments, dont les rayons métalliques sont "minima" entre le sixième et le dixième métal de la série. Ce fait s'interprète comme une indication que les liaisons métalliques correspondantes sont les plus fortes de celles compatibles avec les orbitales de valence utilisables [31]. Le nombre d'électrons dans l'atome, augmente de un à six, et il y a accroissement correspondant du nombre de paires d'électrons capables de former des liaisons entre atomes dans le métal. Avec un nouvel accroissement d'électrons dans l'atome, le nombre d'électrons demeure d'abord constant et égal à six, puis diminue par suite du principe d'exclusion de Pauli. Il en résulte une augmentation de la force de liaison jusqu'à un maximum. Ce fait très important, entraîne la variation jusqu'à un maximum, des autres propriétés : la densité passe par un maximum, pour les mêmes métaux. La limite d'élasticité, la résistance à la traction et la dureté ont leur maxima compris entre le sixième et le dixième élément dans chaque série

### 2.2.1 Structure cristalline des métaux de transition

les atomes des métaux qui sont chimiquement des corps fortement électropositifs, lorsqu'ils s'ordonnent en cristaux, leurs électrons périphériques se détachent d'eux pour mouvoir dans les intervalles du réseau qu'ils constituent[32]. On peut donc considérer qu'un métal est comme un fluide électriquement négatif, dans lequel sont retenues par attraction électronique des sphères électriquement positives, disposées suivant un arrangement régulier. La diffraction des rayons X permet de déterminer quel est le type de réseau suivant lequel sont construits les divers éléments cristallins qui constituent un métal. Presque dans tous les métaux de transition ils ont des structures cristallines simples de type : cubique à faces centrées (C.F.C), cubique centré (C.C), hexagonal compact (H.C). Le comportement des atomes métalliques tendent comme des minuscules billes s'empileraient de manière aussi dense que possible. Les C.F.C et H.C ont la compacité maximale de 74%, dans certains cas, la liaison métallique présente une certaine directionnalité et des atomes s'empilent dans une structure plus ouverte : cubique centré ( C.C ) avec une compacité de 68%[33].

## 2.3 Structure des clusters

### 2.3.1 Introduction

Les clusters sont des petits agglomérats d'atomes ou des molécules liés par des forces de liaisons ( métallique, covalente, Van-Der-Waals). Un cluster peut avoir de quelques atomes jusqu'au des milliers d'atomes. Les clusters peuvent être caractérisés par la formule suivante :

$$X_n(3 \leq n \leq 10^{5-7}) \quad (2.1)$$

L'étude des clusters est devenue un domaine de recherche très intéressant. Différents travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude des propriétés physique et chimie des cluters. Les dimensions des petits clusters donne l'apparition de la naissance des propriétés différentes de celle des matériaux massifs.

### 2.3.2 Classification des clusters

La structure de monument atomique varie en fonction des éléments chimiques et le nombre d'atomes qui va construire le clusters. On peut donc arranger les clusters en deux rangs :

#### Classification selon la taille

Le nombre d'atomes de clusters influencent sur la taille. lorsque le nombre 'atomes augmente et vice versa. En considérant le rapport des atomes de surfaces aux atomes de volume, les clusters vont classer comme suit :

- **Les microclusters** : Le nombre d'atomes entre compris 2 et 13. leur diamètre est souvent inférieur à 1 nm. Dans ce type de clusters nous observons un changement énergétique des propriétés [34].
- **Les petits clusters** : Le nombre d'atome varie entre 13 et 100 leurs taille varie entre 1nm et 3 nm [34].
- **Les grand clusters** : Le nombre d'atomes compris entre 100 et 2000 et de taille de 3 nm à 100nm [34].
- **Les petites agrégats** : Le nombre n d'atomes pour ce type dépasse les 2000 atomes. Ce type de liaison sera vers le massif [34].

### 2.3.3 Forme géométrique des clusters

La forme géométrique de clusters dépend des liaisons interatomique. Les clusters ont classé en deux types de géométries :

1. Effet de l'arrangement atomique.
2. Effet de la structure électronique.

# Chapitre 3

## Description du code de calcul

### 3.1 Introduction

Plusieurs méthodes, basées sur la DFT, ont été proposées pour déterminer les propriétés physiques des petits clusters métalliques. Les calculs *ab initio* donnent une recette intéressante pour l'étude des propriétés physiques des matériaux. Dans la plupart des calculs qui sont faits, les résultats obtenus étaient comparables aux données expérimentales, ce qui donne une importance à ce type de calcul. Ce procédé de calcul est précis et facile à utiliser. Dans notre travail nous avons utilisé le code SIESTA pour la détermination de quelques propriétés physiques des clusters bimétalliques de Cuivre et de Nickel ;  $Cu_mNi_n$  de taille faible ( $n+m = 2-8$ ) .

### 3.2 Le code SIESTA

Le code SIESTA de (Spanish Initiative Electronic Simulation with thousand of atoms) [35] est un programme informatique écrit pour effectuer des calculs de structure électronique par l'approche *ab initio*. Ses caractéristiques s'appliquent à des systèmes de taille réduite ( $< 1000$  atomes) sont :

- Il emploie la méthode fonctionnelle de densité standard de Kohn-Sham dans la densité locale (LDA-LSD) ou des approximations généralisées de gradient (GGA).
- Il emploie des pseudopotentiels de norme-conservation sous leur forme entièrement non locale (de Kleinman-Bylander).
- Projette les fonctions d'onde et la densité d'électron sur une grille du vrai-espace afin de calculer les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation et leurs éléments de matrice

- On lui écrit en Fortran 95 et de la mémoire est assignée dynamiquement.
- Il peut être compilé pour l'exécution périodique ou parallèle.

### 3.3 SIESTA fournit par habitude

- Énergies totales et partielles.
- Les forces atomique, les tenseurs de contraintes.
- Les moments dipolaires électriques.
- La structure de bandes, Les populations des bandes et es orbitales atomiques.
- Les densités d'état local et sa projection orbitale, la densité des électrons.
- La relaxation géométrique.
- La dynamique moléculaire à température fixée.
- Les calculs de spins polarisés(colinéaires ou non).
- La structure de bandes.

#### 3.3.1 Exécution du programme

Le programme SIESTA dispose de plusieurs exemples d'application. pour lancer un calcul, trois fichiers sont indispensables :

- Le fichier d'entrer avec l'extension “.fdf” qui compte toutes les informations relative au travail de simulation.
- Le pseudopotentiel donnée sous forme d'un fichier non formaté avec extension de type “.psf” ou d'extension “.vps”.
- L'exécutable du programme SIESTA obtenu après sa compilation.

#### 3.3.2 Fichier de données d'entrée

##### Format du fichier d'entrées

Le fichier d'entrée contient toutes les informations matériels du système et des paramètres de simulation pour l'exécution du programme. Ce fichier est écrit dans un format spécial nommé FDF,développé par Alberto Garcia et José M. Solder. Ce format permet à des données d'être ordonné dans n'importe quel ordre ou d'être omises en faveur des valeurs par défaut.

Plusieurs informations peuvent être transmises à SIESTA dans le fichier d'entrée à travers des étiquettes fdf. Ici nous donnons un aperçu du compte nu de ce fichier :

- La syntaxe de FDF est une “ étiquette de données “ suivie de sa valeur.
- Les étiquettes de FDF sont ne distinguant pas majuscules et minuscules, dans une étiquette de données sont ignorés.
- Des valeurs logiques peuvent être spécifiées comme T, vrai, .true., oui, F, faux, .false.
- Les chaînes de caractères ne devraient pas être dans les apostrophes.
- Tout les textes après le caractère # sont pris en tant que commentaires.
- Si la même étiquette est spécifiée deux fois, la première a la priorité.
- Les structures de data complexes sont dits “blocs” et doivent commencer par le symbole %. pour chaque bloc, on doit spécifier le debut et la fin comme suit : “% block label “ au debut et “ % endblock label “ à la fin.

### 3.3.3 Descripteurs généraux de système

#### **SystemLabel :**

Un mot simple (maximum 20 caractères sans espaces) contenant un surnom du système, employé pour appeler les fichiers de sortie.

Valeur par défaut : SIESTA.

#### **NumberOfSpecies**

Nombre de différentes espèces atomiques dans la simulation. Le pseudopotential de chaque espèce doit être introduit.

Valeur par défaut : Il n'y pas de valeur par défaut. Vous devez fournir cette variable.

#### **NumberOfAtoms :**

Nombre d'atomes dans la simulation.

Valeur par défaut : Il n'y pas de valeur par défaut. Vous devez fournir cette variable.

#### **ChemicalSpeciesLabel :**

Il spécifie les différentes espèces chimiques qui sont présentes, leur assignant un nombre pour davantage d'identification.

## **AtomicMass :**

Il permet à l'utilisateur de présenter les masses atomiques du différent espèces utilisées dans le calcul, utile pour la dynamique avec des isotopes, par exemple. Si un index d'espèces n'est pas trouvé dans le bloc, la masse normale pour le nombre atomique correspondant est assumée. Si le bloc est absent toutes les masses sont les normales. Une ligne par espèces avec l'index d'espèces (nombre entier) et la masse désirée (vraie). L'ordre n'est pas important. S'il n'y a aucun nombre entier et/ou aucuns vrais nombres dans la ligne, la ligne est négligée.

### **3.3.4 Définition de base :**

#### **PAO.BasisSize :**

Il définit des tailles habituelles de base. Il a l'effet seulement s'il n'y a aucun bloc PAO.Basis.

- SZ ou MINIMAL : base minimale ou simple- $\zeta$ .
- DZ : base à Double zeta, dans l'arrangement défini par **PAO.BasisType**.
- SZP : base à simple- $\zeta$  en plus des orbitales polarisées.
- DZP or STANDARD : Comme la DZ plus des orbitales de polarisation. Des orbitales de polarisation sont construites de la théorie de la perturbation, et de elles sont définis ainsi elles ont le minimum moment angulaire  $l$  tels qu'il n'y a pas les orbitales occupées avec le même  $l$  dans la coquille de valence de la configuration atomique de l'état fondamental.

#### **PAO.Energy**

Une norme pour les rayons de coupure pour l'orbitale de confinement. C'est l'excitation énergie des PAO dus à confinement d'une fini-gamme. Elle offre une procédure générale pour définir les rayons de confinement (premier-zéta) des PAO originaux pour toutes les espèces garantissant la compensation de la base. Elle a seulement un effet quand le bloc PAO.Basis n'est pas présent ou quand les rayons spécifiques dans ce bloc sont zéro pour le premier zéta.

Utilisation : Elle doit être positive.

Valeur par défaut : 0.02 Ry



### **LatticeConstant :**

Permet d'introduire le paramètre de maille de réseau cristallin.

Valeur par défaut : la taille minimale de système (supposée être moléculaire ) sans interactions inter cellulaires plus de dix pour-cent.

### **LatticeParameters :**

Manière cristallographique de spécifier les vecteurs de treillis, près donner six vrais nombres : les trois modules de vecteur, a, b, et c, et de trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Les trois modules sont dans les unités de LatticeConstant, les trois angles sont en degrés.

Valeur par défaut : 1.0 1.0 1.0 90. 90. 90.

### **LatticeVectors**

Les vecteurs de la cellules sont lus en même unités que le paramètre de réseau. Ils sont lus comme une matrice CELL (ixyz, ivector), chaque vecteur étant une ligne.

Valeur par défaut :

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

### **SpinPolarized**

Variable logique qui permet le choix entre calcule à spin polarité et (.true.) ou non polarisé (.false.)

Valeur par défaut : false.

# Chapitre 4

## Propriétés physique des clusters de

## $Cu_nNi_m$ ( $n + m \leq 8$ )

### 4.1 Introduction

Les clusters de Cuivre et de Nickel purs et dopés ont fait l'objet de plusieurs études antérieures [33-43] durant les deux dernières décennies. Ceci pour les propriétés physicochimiques très intéressantes que présente cette nouvelle classe de métaux de transitions. Les propriétés les plus exploitées sont les propriétés électroniques et magnétiques car elles sont à l'origine de plusieurs éventuelles applications dans le domaine de la nanotechnologie, notamment en optique, électronique, catalyse ou biologie.

### 4.2 Etat de l'art du sujet

Dans ce qui suit nous allons passer en revue les travaux antérieurs en relation avec le sujet. Song et ses collaborateurs [36] ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques des clusters de nickel pur de tailles allant de 2 à 30 atomes. Ils montrent que les clusters de Nickel purs augmentent leurs stabilités lorsque la taille augmente de 2 à 30 atomes. De plus, le moment magnétique diminue avec l'augmentation de la taille des clusters pour les structures de nickel pures. Cependant, les structures cationiques et anioniques des clusters de Nickel présentent des moments magnétiques plus petits, notamment aux tailles 4, 13, 19 et 23 atomes. Ce qu'ils expliquent par le fait que le nombre d'électrons dans la structure peut affecter considérablement les propriétés magnétiques des clusters de Nickel de petite taille. Par ailleurs,

les clusters de Cuivre purs ont fait l'objet d'une étude menée par Patrizia Calaminici et ses collaborateurs [37]. En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'approximation du gradient généralisé pour la fonction d'échanges et corrélations ils ont étudié les clusters purs de cuivre de tailles intermédiaires de tailles paires allant de 12 à 20 atomes. Ils montrent que dans chaque taille, plusieurs structures isomères sont obtenues. Ils montrent aussi que l'énergie de cohésion par atomes augmente avec l'augmentation de la taille des clusters. Le cluster de taille 16 atomes possède une stabilité remarquable comparativement aux autres clusters de tailles voisines. Ils expliquent ceci par la transition de la forme des clusters qui s'effectue à la taille de 16 atomes. Les autres travaux qui ressortent de la synthèse bibliographique effectué sur le sujet se résument, en majorité, sur le dopage des clusters de Nickel ou de Cuivre par un seul atome d'une autre espèce. Han et ses collaborateurs [38], ont fait une étude ab initio des propriétés structurales et électroniques des clusters de cuivre dopés par un atome de Nickel dans la gamme de taille de 2 à 12 atomes. Ils montrent que l'introduction d'un seul atome de cuivre conduit à des modulations significatives dans la structure électronique de chaque cluster, notamment, la densité des états et le gap HOMO-LUMO qui influence ainsi considérablement la réactivité chimique de ces clusters. Par ailleurs, la structure, la stabilité et les propriétés électroniques des clusters de cuivre dopés par un atome de sodium, dans la gamme de taille de 2 à 8 atomes, ont fait l'objet d'une étude menée par Cheng-Gang Li et ses collaborateurs [39]. Ils montrent que les structures planes sont les plus dominantes en termes de stabilité. Les structures tridimensionnelles sont obtenues pour les clusters  $Cu_{4,5,8}Na$ . Les clusters de  $Cu_{n+1}$  dopés en substitution par un atome de Na, les structures de  $Cu_n$  dopés en insertion par un atome de Na et les structures de  $Cu_{n-1}Na$  auxquelles on incorpore un atome de Cu sont les mécanismes les plus dominants dans le processus de croissance. Jorge A. Morales et ses collaborateurs [40] se sont intéressés à l'étude des propriétés géométriques et électroniques des clusters de  $Cu_nN^{(0,\pm 1)}$  ( $n=1-4$ ). Ils montrent que les clusters cationiques  $Cu_nN^+$  sont les plus stables comparativement aux clusters anioniques  $Cu_nN^-$  de même taille. L'importance  $Co - Li_mCu_n$  les effets de promotion d'atomes alcalins sur la surface de cuivre et participant à des procédés catalytiques a été montrée par Luis Padilla-Campos [41]. Ils ont constaté que la réactivité de CO sur des clusters bimétalliques était supérieure à celles des clusters  $Cu_n$ , mais présentait une énergie d'adsorption semblable, lorsque l'interaction de la molécule de CO a été réalisée pour un atome de cuivre. Une autre étude similaire a été effectuée par Seema Gautama et ses collaborateurs [42]. Ils montrent que leurs résultats fournissent des preuves solides pour

l'absorption chimique et l'activation du  $CO_2$  sur les clusters de  $Cu_n$  ( $n = 7, 13$  et  $19$ ) avec des liaisons C-O étirés jusqu'à  $1,20$  à  $1,30$  Å. L'énergie d'adsorption positive de  $CO_2$  adsorbé sur les clusters de  $Cu_n$  suggère que le processus d'adsorption est thermodynamiquement favorable. Dans une autre étude, Wang Ling et ses collaborateurs [43] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de cuivre dopés au fer  $Cu_nFe$  ( $n=1-12$ ) par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats de la recherche révèlent que l'atome Fe tend à occuper une position avec un nombre de coordination maximale dans les isomères de plus basses énergies de  $Cu_nFe$ . Les clusters de  $Cu_nFe$  de faibles tailles ( $n=2-5$ ) possèdent des structures planes et des structures tridimensionnelles (3D) pour les clusters de tailles  $n= 6-12$  atomes. Les gaps HOMO-LUMO des clusters de cuivre dopés au fer sont plus petits que ceux des autres configurations pures. Les analyses du moment magnétique pour les clusters les plus stables de  $Cu_nFe$  montrent que l'atome Fe peut améliorer le moment magnétique du cluster et porte la plupart du moment magnétique total.

Cette petite recherche dans l'état de l'art du sujet constitue une synthèse rapide de l'essentiel des travaux effectués sur clusters de métaux de transition, en l'occurrence Cu et Ni, dont l'importance, dans un avenir proche, est capitale pour d'éventuelles applications dans le domaine de la nanotechnologie. Dans ce travail de master, on se propose de faire une étude théorique à travers la simulation numérique et calcul *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters bimétalliques de stœchiométrie  $Cu_nNi_m$  ( $n + m \leq 8$ ). L'objectif de cette étude est d'étudier l'évolution de ces propriétés lorsqu'on passe d'une structure stable de taille donnée dans une espèce vers la même taille de l'autre espèce. Ceci en Par substitution des atomes de la première espèce par les atomes de la deuxième espèce. À chaque étape de ce dopage une relaxation de la structure et une étude de ses propriétés sont effectuées. Ce travail a été réalisé dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) [15] et la paramétrisation de Perdew Burke et Ernserhof (PBE) [19] du terme d'échange et corrélation implémentées dans le code SIESTA [44- 45]. Dans la suite nous allons décrire l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

### 4.3 Résultat de calcul :

Les résultats de calcul de notre travail représente dans le tableau suivant.

TABLE 4.1 – Groupe de symetrie, énergie de cohésion par atome  $E_b$ (eV/atome), l'HOMO-LUMO gap en spin  $\Delta E \uparrow$  (eV) et en spin  $\Delta E \downarrow$  (eV) et le moment magnétique total des clusters de  $Cu_nNi_m$  dans la gamme de taille n=2-8

taille n +m	clusters	symétrie	$E_{be}$ (eV/at)	$\Delta E \uparrow$ (eV)	$\Delta E \downarrow$ (eV)	$\mu$ (ub)
2	$Cu_2$	D <sub>infh</sub>	1.130	1.347	1.347	0.000
	$Cu_1Ni_1$	C <sub>infv</sub>	1.831	1.400	1.040	1.000
	$Ni_2$	D <sub>infh</sub>	1.831	2.342	1.331	3.990
3	$Cu_3$	$C_{2v}$	1.257	0.171	1.444	1.000
	$Cu_2Ni_1$	$C_{2v}$	1.598	0.492	0.941	2.000
	$Cu_1Ni_2$	$C_s$	1.818	0.370	0.769	3.000
	$Ni_3$	$C_{2v}$	2.231	1.770	1.207	6.000
4	$Cu_4$	$C_1$	1.623	0.850	0.910	0.000
	$Cu_3Ni_1$	$C_{2v}$	1.866	0.834	0.654	1.000
	$Cu_2Ni_2$	$C_2$	1.932	0.551	0.707	4.000
	$Cu_1Ni_3$	$C_s$	2.340	1.278	0.837	5.000
	$Ni_4$	$C_{2v}$	2.565	0.999	0.725	6.000
5	$Cu_5$	$C_{2v}$	1.708	0.150	0.825	1.000
	$Cu_4Ni_1$	$C_s$	1.942	0.390	0.726	2.000
	$Cu_3Ni_2$	$C_{2v}$	2.169	1.665	0.974	5.000
	$Cu_2Ni_3$	$C_{2v}$	2.375	1.585	0.640	6.000
	$Cu_1Ni_4$	$C_s$	2.614	1.670	0.650	7.000
	$Ni_5$	$C_s$	2.780	2.140	0.740	8.000
6	$Cu_6$	$C_{2v}$	1.870	0.594	0.594	0.0000
	$Cu_5Ni_1$	$C_{4v}$	2.074	2.272	0.592	3.000
	$Cu_4Ni_2$	$D_{4h}$	2.222	2.212	0.488	4.000
	$Cu_3Ni_3$	$C_{2v}$	2.356	2.244	0.194	5.000
	$Cu_2Ni_4$	$C_{2v}$	2.709	2.346	0.567	6.000
	$Cu_1Ni_5$	$C_{4v}$	2.923	2.583	0.614	7.000
	$Ni_6$	$O_h$	3.079	2.343	0.110	8.000

continue ...

taille n+m	clusters	symétrie	$E_{be}(ev/at)$	$\Delta E \uparrow (ev)$	$\Delta E \downarrow (ev)$	$\mu(ub)$
7	$Cu_7$	$D_{5h}$	2.084	1.278	1.064	1.000
	$Cu_6Ni_1$	$C_{2v}$	2.187	1.199	0.310	1.181
	$Cu_5Ni_2$	$C_{2v}$	2.359	1.219	0.600	3.000
	$Cu_4Ni_3$	$C_{2v}$	2.510	1.365	1.770	4.000
	$Cu_3Ni_4$	$C_{2v}$	2.650	1.340	0.660	5.000
	$Cu_2Ni_5$	$D_{5h}$	2.383	1.090	0.775	6.000
	$Cu_1Ni_6$	$C_1$	2.598	1.124	0.298	7.000
	$Ni_7$	$D_{5h}$	2.767	1.002	0.298	8.000
8	$Cu_8$	$D_{2h}$	2.001	0.600	1.230	2.000
	$Cu_7Ni$	$C_{2v}$	2.310	1.445	0.940	1.000
	$Cu_6Ni_2$	$C_{6v}$	2.370	0.400	0.610	2.000
	$Cu_5Ni_3$	$C_{2v}$	2.505	0.840	0.746	1.000
	$Cu_4Ni_4$	$C_1$	2.740	1.115	0.555	4.000
	$Cu_3Ni_5$	$C_s$	2.810	1.120	0.665	5.000
	$Cu_2Ni_6$	$C_2$	3.045	1.380	0.455	6.000
	$CuNi_7$	$C_{2v}$	3.020	0.445	0.280	6.990
	$Ni_8$	$C_{2v}$	2.835	0.280	0.485	8.015

#### 4.4 Analyse structurale des clusters de $Cu_nNi_m$ ( $2 \leq n + m \leq 8$ )

Après relaxation des clusters de cuivre purs des tailles allant de 2 à 8 atomes, des structures stables sont obtenues. Par la suite, la substitution des atomes de cuivre par des atomes de nickel s'est fait au fur et à mesure jusqu'à ce qu'on obtient un cluster de nickel purs. A chaque étape un cluster de Stœchiométrie  $Cu_nNi_m$  est relaxé et ses propriétés sont étudiées. Dans ce qui suit nous allons présenter brièvement les résultats de la relaxation structurale des clusters de tailles allant de 2 à 8 atomes.

#### 4.4.1 Les clusters de taille $n+m=2$

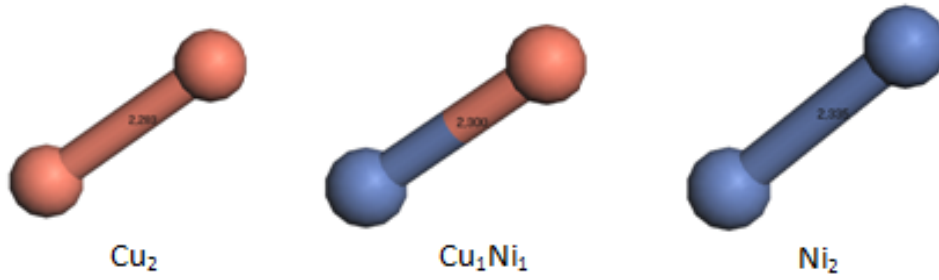


FIGURE 4.1 – Structures de plus basses énergies des clusters de  $Cu_n Ni_m$  ( $n+m=2$ ). .

La structure de  $Cu_2$  forme un cluster contient deux atomes séparés d'une distance interatomique de  $2.283 \text{ \AA}$ , avec une énergie de cohésion de  $1.13 \text{ eV/atome}$  et un moment magnétique de  $0 \mu b$ . La structure de  $Cu_1 Ni_1$  contient un atome de Cuivre et un atome de Nickel séparés d'une distance interatomique de  $2.3 \text{ \AA}$ , avec une énergie de cohésion entre les deux atomes de  $1.831 \text{ eV/atome}$  et un moment magnétique de  $1 \mu b$ . Dans la structure de  $Ni_2$ , les deux atomes de Ni distant de  $2.335 \text{ \AA}$ , avec une énergie de cohésion  $1.831 \text{ eV/atome}$  et un moment magnétique de  $3.39 \mu b$ .

#### 4.4.2 Les clusters de taille $n+m=3$

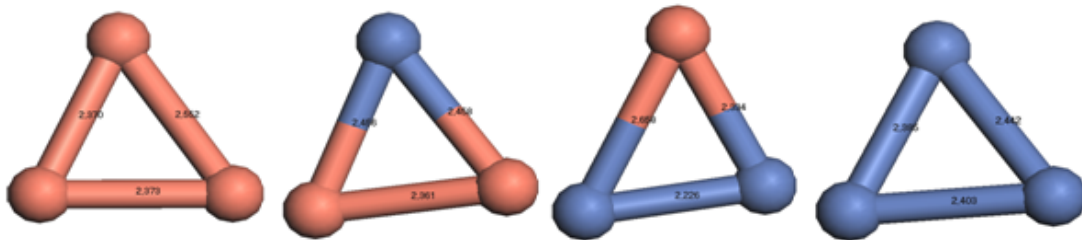


FIGURE 4.2 – Structures de plus basses énergies des clusters de  $Cu_n Ni_m$  ( $n+m=3$ ). .

Le cluster de  $Cu_3$  contient trois atomes et forme un triangle isocèle avec deux longueurs des liaisons sont approximativement équivalentes de  $2.370 \text{ \AA}$  et une troisième liaison de  $2.552 \text{ \AA}$ . Son énergie de cohésion est de  $1.257 \text{ eV/atome}$ , sa symétrie ( $C_{2v}$ ) et son moment magnétique est de  $1 \mu b$ . Le cluster de  $Cu_2 Ni_1$  forme un triangle. Les longueurs des liaisons (Cu-Cu)  $2.361 \text{ \AA}$  et celles de (Cu-Ni) de moyenne  $2.45 \text{ \AA}$ . Son énergie de cohésion de  $1.598 \text{ eV/atome}$ , sa symétrie ( $C_{2v}$ ) et son moment magnétique de  $2 \mu b$ . Le cluster de  $Cu_1 Ni_2$  forme un triangle où les longueurs de la liaison (Ni-Ni) est de  $2.226 \text{ \AA}$  et celles de (Cu-Ni) sont de  $2.384 \text{ \AA}$  et  $2.668$

Å. Son énergie de cohésion de 1.598 eV/atome, sa symétrie est ( $C_s$ ) et son moment magnétique de  $3 \mu_B$ . Le cluster de  $Ni_3$  pur est un triangle non uniforme où les longueurs de liaison Ni-Ni sont : 2.403 Å, 2.442 Å et 2.385 Å. Son énergie de cohésion de 2.231 eV/atome, sa symétrie ( $C_{2v}$ ) et son moment magnétique de  $6 \mu_B$ .

#### 4.4.3 Les clusters de taille $n+m=4$

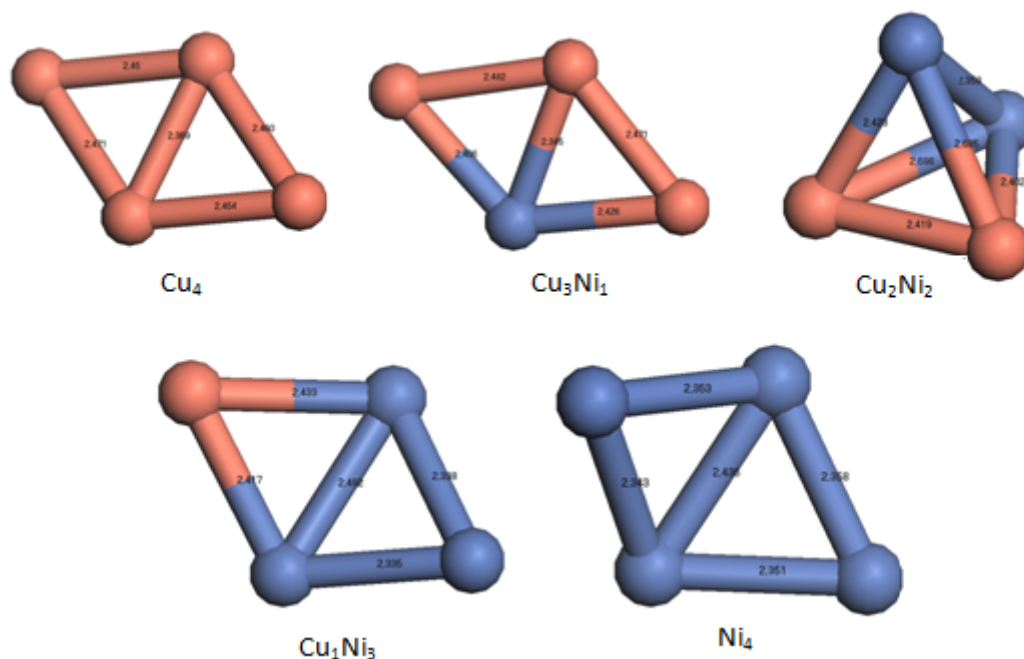


FIGURE 4.3 – Structures de plus basses énergies des clusters de  $Cu_n Ni_m$  ( $n+m=4$ ) .

Dans le cas du cluster de  $Cu_3 Ni_1$ , les longueurs des liaisons Cu-Cu sont 2.473 Å et 2.460 Å et celle de Cu-Ni sont 2.406 Å, 2.428 Å et celle de la diagonale est 2.492 Å. Son énergie de cohésion de 1.866 eV/atome symétrie ( $C_{2v}$ ) et son moment magnétique est de  $1 \mu_B$ . Le cluster de  $Cu_2 Ni_2$  forme un tétraèdre irrégulier. Les deux atomes de Nickel occupent deux sommets de la pyramide à base triangulaire. Les longueurs des liaisons Cu-Cu sont 2.419 Å et celles de Cu-Ni sont de 2.402 Å, 2.698 Å, 2.685 Å et 2.438 Å. Son énergie de cohésion de 1.932 eV/atome, sa symétrie ( $C_2$ ) et son moment magnétique de  $4 \mu_B$ . Les clusters de  $Cu_1 Ni_3$  et de  $Ni_4$  forment des losanges non plan, les longueurs des liaisons sont Ni-Ni 2.335 Å, 2.388 Å et celle de Cu-Ni sont 2.417 Å, 2.433 Å et 2.402 Å pour le cluster de  $Cu_1 Ni_1$ . Son énergie de cohésion de 2.340 eV/atome, sa symétrie ( $C_s$ ) et son moment magnétique de  $5 \mu_B$ . Dans le cas de  $Ni_4$  la longueur de liaison Ni-Ni moyenne est de 2.409 Å. Son énergie de cohésion de 2.565 eV/atome et son moment magnétique de  $6 \mu_B$ .



#### 4.4.4 Les clusters de taille $n+m=5$

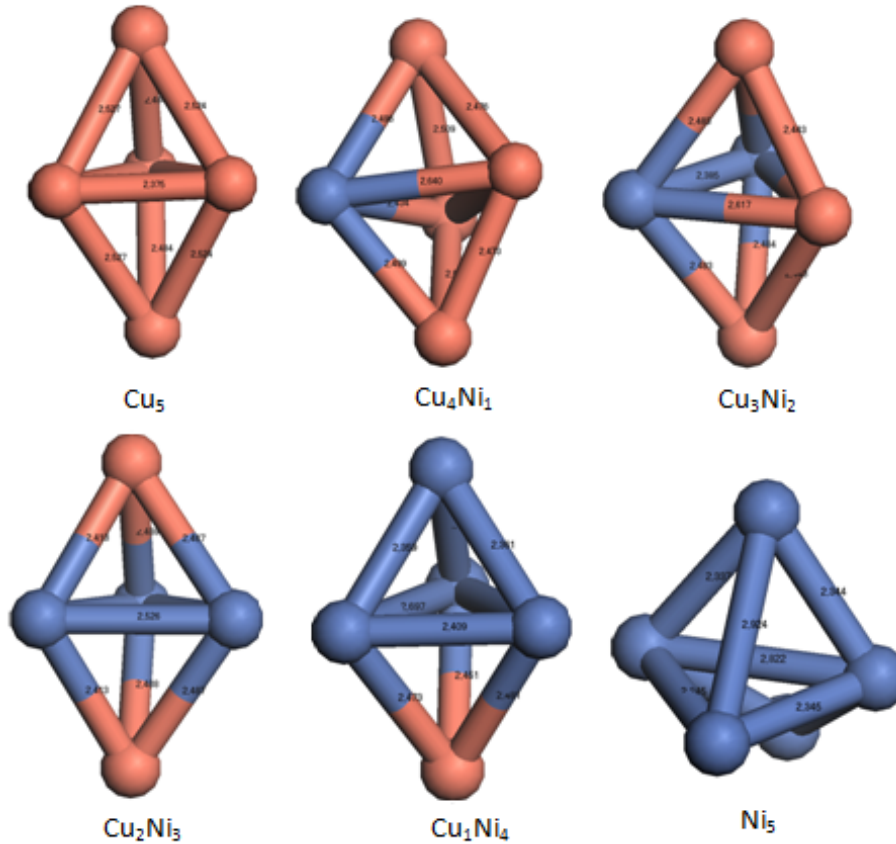


FIGURE 4.4 – Structures de plus basses énergies des clusters de  $Cu_nNi_m$  ( $n+m=5$ ) .

La structure de  $Cu_5$  forme une bipyramidale avec une base triangulaire. La longueur de liaison moyenne Cu-Cu est égale à 2.458 Å. Son énergie de cohésion de 1.708 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique de  $1 \mu_b$ . Le cluster de  $Cu_4Ni_1$  forme une structure semblable à celle de cuivre pur avec une distorsion des liaisons du coté de l'atome Ni. La longueur de liaison Cu-Cu moyenne est égale à 2.54 Å et celle Cu-Ni est de 2.64 Å. Son énergie de cohésion de 1.942 eV/atome, sa symétrie est  $C_s$  et son moment magnétique est de  $2 \mu_b$ . Une structure semblable est obtenue dans le cas du cluster  $Cu_3Ni_2$ . Son énergie de cohésion de 2.169 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique est de  $5 \mu_b$ . Le cluster de  $Cu_2Ni_3$  forme bipyramide avec une base formée par les atomes de nickel. ont liés entre eux avec une longueur de liaison moyenne Ni-Ni égale à 2.526 Å et celle d'autre longueur de (Cu-Ni) 2.487 et autre liaison entre (Cu-Ni) qui égale à 2.413 Å et celle de (Cu-Ni) est 2.408 Å. Son énergie de cohésion est de 2.375 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique de  $6 \mu_b$ . Une structure semblable est obtenue pour le cluster de  $Cu_1Ni_4$ . L'atome de cuivre occupe le

sommet de l'une des pyramides. La longueur de liaison moyenne Ni-Ni est égale à 2.457 Å et celle de Ni-Cu est égale 2.5. Son énergie de cohésion est de 2.614 eV/atome, sa symétrie ( $C_s$ ) et son moment magnétique est de 7  $\mu b$ . Le cluster de  $Ni_5$  pur est formé par une pyramide à base triangulaire et un atome de Ni au sommet de l'une de ses arêtes. La longueur de liaison moyenne Ni-Ni est égale 2.261 Å. Son énergie de cohésion de 2.780 eV/atome, sa symétrie est  $C_s$ , et son moment magnétique est de 8  $\mu b$ .

#### 4.4.5 Les clusters de taille $n+m=6$

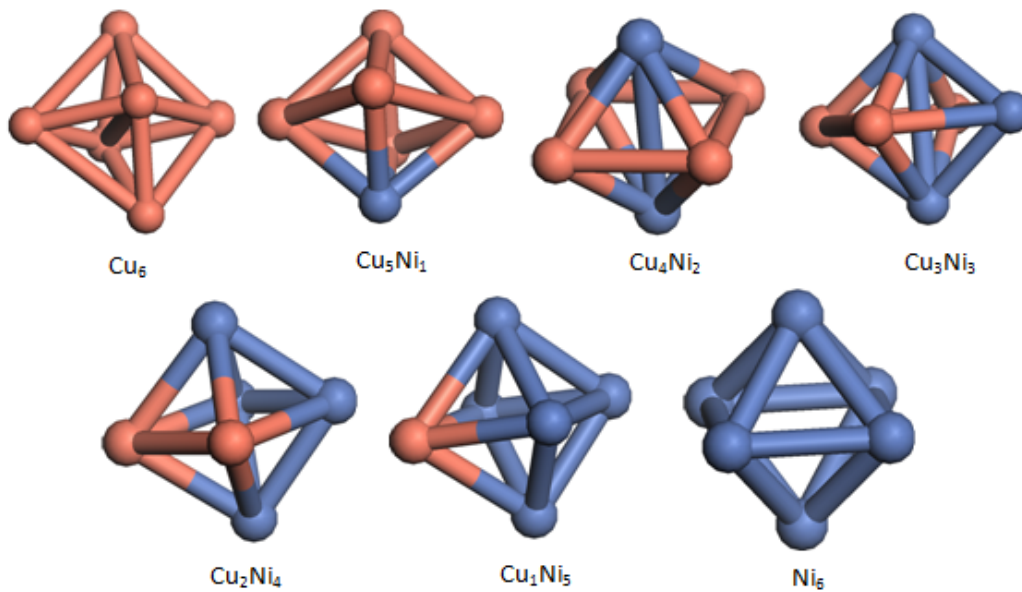


FIGURE 4.5 – Structures de plus basses énergies des clusters de  $Cu_nNi_m$  ( $n+m=6$ ) .

Le cluster  $Cu_6$  est formé de six atomes de Cuivre formant un bipyramidal à base carrée non uniforme. Elle possède une symétrie  $C_{2v}$ , Son énergie de cohésion est de 1.870 eV/atome et son moment magnétique est nul. La structure de  $Cu_5Ni_1$  contient cinq atomes de cuivre et un seul atome de nickel forment un bipyramidal avec une base carrée. L'atome de nickel occupe le sommet de l'une des deux pyramides. Son énergie de cohésion est de 2.074 eV/atome, sa symétrie est  $C_{4v}$  et son moment magnétique est de 3  $\mu b$ . Le cluster  $Cu_4Ni_2$  est formé de quatre atomes de cuivre et deux atomes de nickel ou les deux atomes de nickel occupent les sommets d'une structure bipyramidale. Son énergie de cohésion est de 2.222 eV/atome, sa symétrie est  $D_{4h}$  et son moment magnétique est de 4  $\mu b$ . La structure de  $Cu_3Ni_3$  contient trois atomes de cuivre et un trois atomes de nickel forment une bipyramide avec une base carrée où deux atomes de nickel forment un axe au centre de la structure. Son énergie de cohésion est de

2.356 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique est de  $5 \mu b$ . Le cluster  $Cu_2Ni_4$  est formé de deux atomes de cuivre et quatre atomes de nickel formant un bipyramidal avec une base carrée. Son énergie de cohésion est de 2.709 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique de  $6 \mu b$ . La structure de  $Cu_1Ni_5$  contient un seul atome de cuivre et un cinq atomes de nickel forment un bipyramidal avec une base carrée. L'atome de cuivre occupe le sommet de l'une des deux pyramides. Son énergie de cohésion est de 2.923 eV/atome, sa symétrie est  $C_{4v}$  et son moment magnétique est de  $7 \mu b$ . Ce qui prouve que le moment magnétique des ces structures est complètement localisé dans les atomes de nickel. Le cluster  $Ni_6$  est formé de six atomes de nickel formant une bipyramide avec une base carrée uniforme. Son énergie de cohésion est de 3.079 eV/atome, sa symétrie est  $O_h$  et son moment magnétique est de  $8 \mu b$ .

#### 4.4.6 Les clusters de taille $n+m=7$

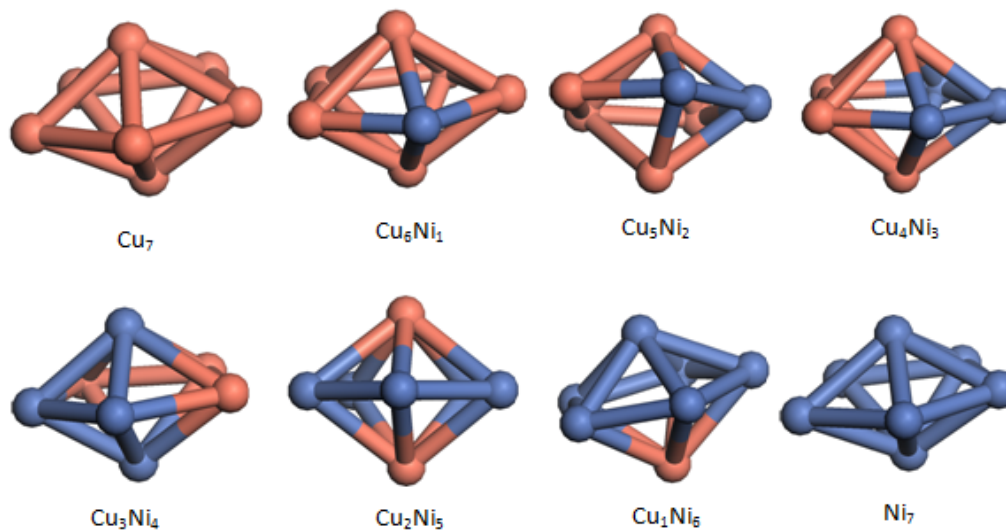


FIGURE 4.6 – Structures de plus basses énergies des clusters de  $Cu_n Ni_m$  ( $n+m=7$ ) .

La structure de  $Cu_4Ni_3$  contient quatre atomes de cuivre et trois atomes de nickel forment deux bipyramides avec une base pentagone. Son énergie de cohésion de 2.510 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique est de  $4 \mu b$ . Le cluster  $Cu_3Ni_4$  qui forme deux bipyramides à base pentagone où deux atomes de nickel occupent les deux sommets opposés de cette structure. Son énergie de cohésion de 2.647 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique est de  $5 \mu b$ . La structure de  $Cu_2Ni_5$  contient deux atomes de cuivre et cinq atomes de nickel forment deux bipyramides avec une base pentagone où les deux atomes de cuivre

occupent les deux sommets opposés de la structure. Son énergie de cohésion de 2.383 eV/atome, sa symétrie est  $D_{5h}$  et son moment magnétique est de  $6 \mu_b$ . Le cluster  $Cu_1Ni_6$  qui forme deux bipyramides à base pentagone. L'atome de cuivre occupe l'un des sommets de la structure. Son énergie de cohésion de 2.598 eV/atome, sa symétrie est  $C_1$  et son moment magnétique est de  $7 \mu_b$ . Le cluster  $Ni_7$  qui forme deux bipyramides à base pentagonale uniforme. Son énergie de cohésion de 2.767 eV/atome, sa symétrie est  $C_1$  et son moment magnétique prend la valeur la plus élevée des toute les structures  $n+m=7$  est qui est de  $8 \mu_b$ .

#### 4.4.7 Les clusters de taille $n+m=8$

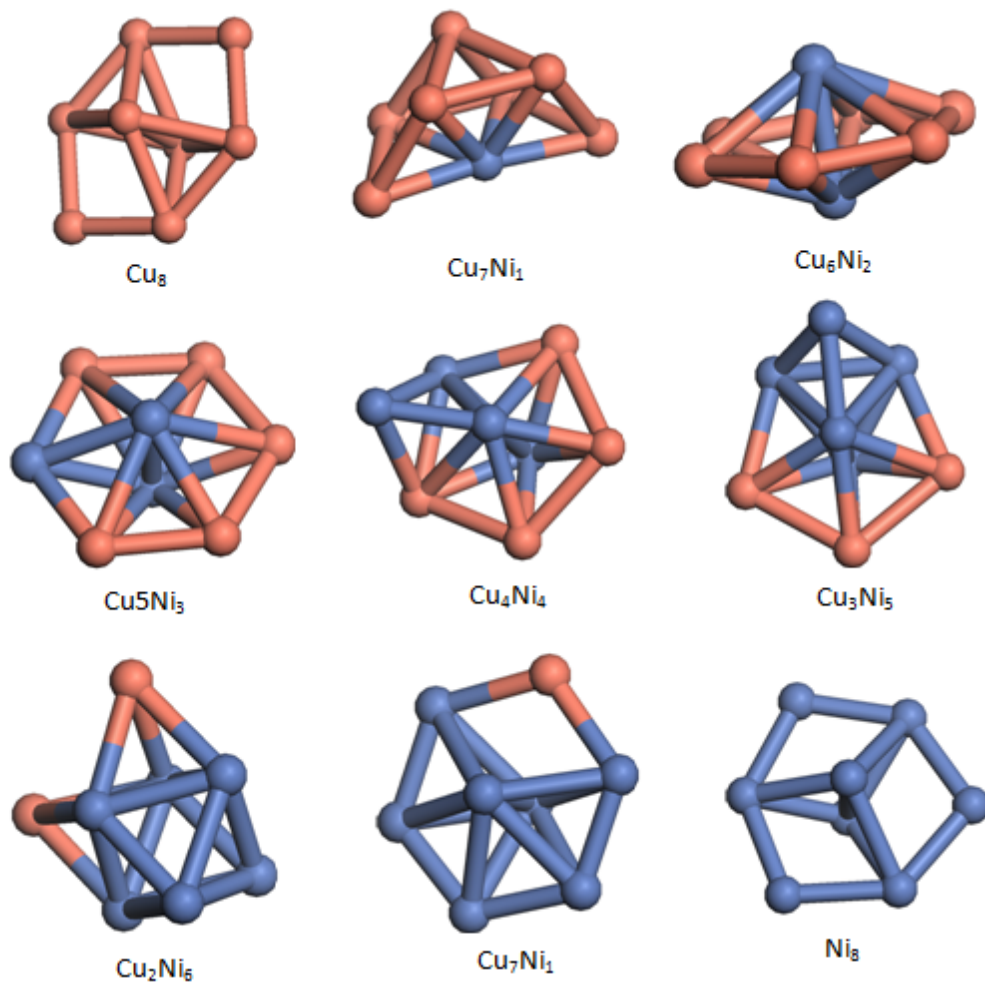


FIGURE 4.7 – Structures de plus basses énergies des clusters de  $Cu_n Ni_m$  ( $n+m=8$ ) .

La structure de  $Cu_8$  contient huit atomes de cuivre formant un hexagone non régulier avec deux atomes somme sommets. Son énergie de cohésion de 2.001 eV/atome, sa symétrie est  $D_{2h}$  et son moment magnétique de  $2 \mu_b$ . Le cluster  $Cu_7Ni_1$  est formé de sept atomes de cuivre et un atome de nickel. Elle est formée par une bipyramide à base carré et deux atomes en plus sur

deux face symétrique opposées de la pyramide. Son énergie de cohésion est de 2.309 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique est de  $1 \mu b$ . La structure de  $Cu_6Ni_2$  contient six atomes de cuivre et deux atomes de nickel. Elle possède la forme d'un hexagone régulier formé par les six atomes de cuivre plus les deux atomes de nickel comme sommets opposés. Son énergie de cohésion est de 2.367 eV/atome, sa symétrie est  $C_{6v}$  et son moment magnétique est de  $2\mu b$ . une structure de même forme est obtenue dans le cas du cluster de  $Cu_5Ni_3$ . Son énergie de cohésion est de 2.504 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique est de  $1 \mu b$ . La structure de  $Cu_4Ni_4$  contient quatre atomes de cuivre et quatre atomes de nickel formant un pentagone avec deux atomes aux sommets opposés en plus d'un atome au sommet de l'une des faces extérieures de la structure pentagonale. Son énergie de cohésion est de 2.737 eV/atome, sa symétrie est  $C_1$  et son moment magnétique est de  $4 \mu b$ . La structure de  $Cu_3Ni_5$  contient trois atomes de cuivre et cinq atomes de nickel. Elle est formée par une structure bipyramidale à base d'un pentagone avec deux atomes aux sommets opposés en plus d'un atome de nickel sur l'une de ses faces. Son énergie de cohésion est de 2.807 eV/atome, sa symétrie est  $C_s$  et son moment magnétique est de  $5 \mu b$ . La structure de  $Cu_2Ni_6$  contient six atomes de nickel formant une bipyramide à base carrée en plus de deux atomes de cuivre sur les deux faces extérieures de la structure. Son énergie de cohésion est de 3.045 eV/atome, sa symétrie est  $C_2$  et son moment magnétique est de  $6 \mu b$ . Le cluster  $Cu_1Ni_7$  est formé de un seul atome de cuivre et sept atomes de nickel. Un atome de cuivre et cinq atomes de nickel forment la base d'une structure pentagonale à laquelle s'ajoutent deux atomes de nickel aux deux sommets opposés. Son énergie de cohésion est de 3.021 eV/atome, sa symétrie est  $C_{2v}$  et son moment magnétique est de  $6.990 \mu b$ . La structure de  $Ni_8$  contient huit atomes de nickel. Elle forme une structure multi faces symétrie  $C_{2v}$ . Son énergie de cohésion est de 2.836 eV/atome et son moment magnétique prend la valeur maximale de  $8.015 \mu b$ .

## 4.5 Etude des propriétés électroniques des clusters de

$$Cu_nNi_m(n + m \leq 8)$$

### 4.5.1 Energie de cohésion :

Un des paramètres physiques les plus importants dans l'étude des clusters et la valeur de leurs énergies de cohésion. Elle nous renseigne directement sur le degré de stabilité d'un cluster

donné comparativement aux clusters de même catégorie. Pour étudier la stabilité des clusters  $Cu_nNi_m$  ( $n+m \leq 8$ ), nous allons calculer leurs énergies de liaisons par atome calcul en utilisant la formule suivante :

$$E_{b/atome}(Cu_nNi_m) = \frac{(E(Cu_nNi_m)) - nE(Cu) - mE(Ni)}{n + m} \quad (4.1)$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.1. Sur la figure (4.8), on montre l'évolution de l'énergie de cohésion par atome des clusters de Cuivre et de Nickel dans leurs états purs en fonction des leurs taille  $n=2-8$ . Nous remarquons clairement que l'énergie de cohésion par atome augmente avec l'augmentation de la taille des clusters pour chacune des deux espèces. Ce qui explique que la stabilité des amas de ces martiaux augmente lorsque la taille augmente lors des processus de croissance. On remarque aussi les énergies de cohésion de par atome des clusters de Nickel purs sont plus importantes que celles des clusters de Cuivre de tailles correspondantes. Ceci peut avoir un lien direct avec la structure électronique des ce deux matériaux ; le cuivre dont la configuration électronique est  $Cu : [Ar]3d^{10}4s^1$ , possèdent met en jeux moins d'électron dans l'établissement de la liaison chimique comparativement au nickel de configuration électronique  $Ni : [Ar]4s^23d^8$ . Les clusters de  $Ni_6$  et de  $Cu_7$  présentent des stabilités remarquables comparativement aux clusters voisins de même espèce

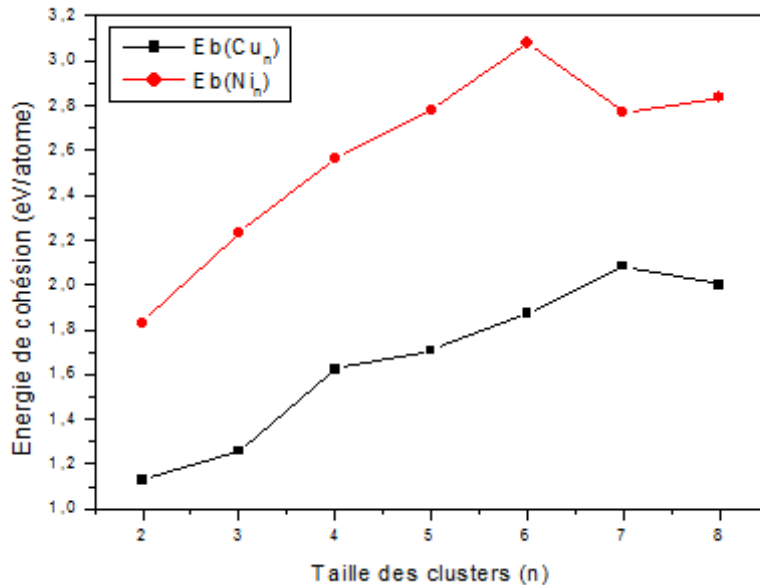


FIGURE 4.8 – Energie de cohésion par atome des clusters de  $Cu_n$  et de  $Ni_m$  ( $2 \leq 8$ ).

Sur les figures 4.9 et 4.10, on représente l'évolution des énergies de cohésion, lorsqu'on passe, par substitution des atomes de cuivre par ceux du nickel, d'un cluster de cuivre pure vers un cluster

de nickel pure. On voit clairement, dans toutes les courbes, que lorsque le nombre d'atomes de nickel en substitution dans la structure augmente, l'énergie de cohésion augmente de manière monotone et ceci pour toutes les tailles  $n+m=2-8$ . Ce qui explique que les atomes de nickel en substitution améliorent de manière considérable la stabilité des clusters de  $Cu_nNi_m$ .

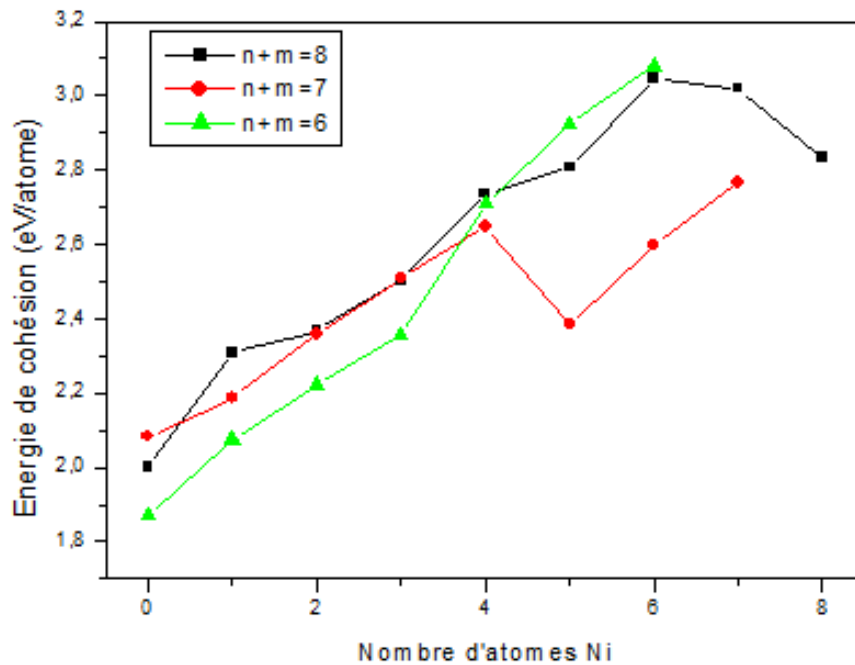


FIGURE 4.9 – Evolution de l'énergie de cohésion par atome des clusters de  $Cu_nNi_m$  pour les clusters de taille :  $n+m=8$ ,  $n+m=7$  et  $n+m=6$ .

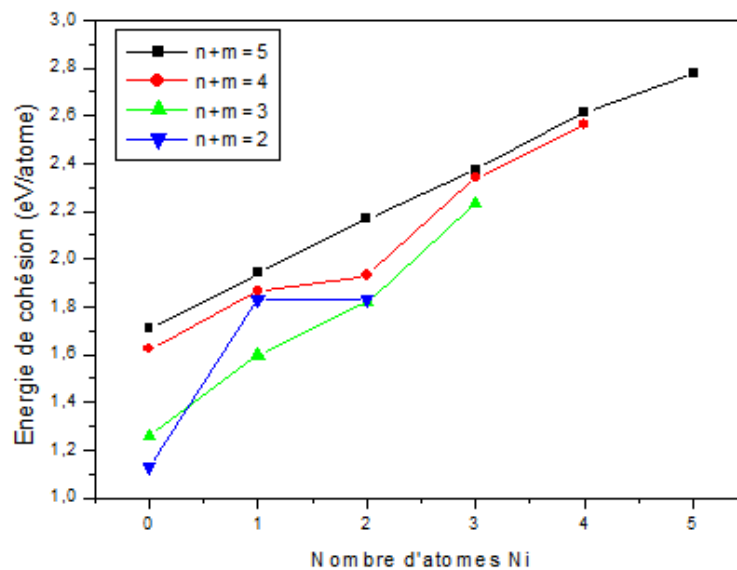


FIGURE 4.10 – Evolution de l'énergie de cohésion par atome des clusters de  $Cu_nNi_m$  pour les clusters de taille :  $n+m=5$ ,  $n+m=4$ ,  $n+m=3$  et  $n+m=2$ .

### 4.5.2 Gaps HOMO-LUMO :

Un des paramètres aussi important, qui est l'équivalent du gap dans les matériaux massif, est celui de l'HOMO-LUMO gap. Il est défini par la différence d'énergie entre le plus haut niveau occupé et le plus bas niveau non occupé du spectre des niveaux d'énergies du cluster. Il nous renseigne sur la stabilité d'une structure donnée et sur le degré de réactivité des structures avec les excitations du milieu extérieur. Les calculs dans ce travail sont faits avec prise en compte de la polarisation du spin. C'est pour cela qu'on obtient deux gaps pour chaque cluster : un en spin up et l'autre en spin down. Sur les figures 4.11 et 4.12 , on montre l'évolution du gap HOMO-LUMO en spin up et en spin down en fonction du nombre d'atome de Ni pour chacune des tailles  $n+m= 1-8$ . On remarque que dans la majorité des cas les HOMO-LUMO gaps en spin up sont nettement plus élevés que les HOMO-LUMO gaps en spin down, particulièrement pour les clusters de taille  $n + m > 4$ . Ce qui constitue une propriété intéressante de ces structures pour d'éventuelles applications dans le domaine de la nanotechnologie, particulièrement dans le domaine de la spintronique. Le cluster de  $Cu_1Ni_3$  possède les plus grands HOMO-LUMO gaps en spin up et en spin down au même temps. Ce qui nous renseigne sur la stabilité remarquable de ce cluster car il faut fournir une grande énergie pour extraire un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO.



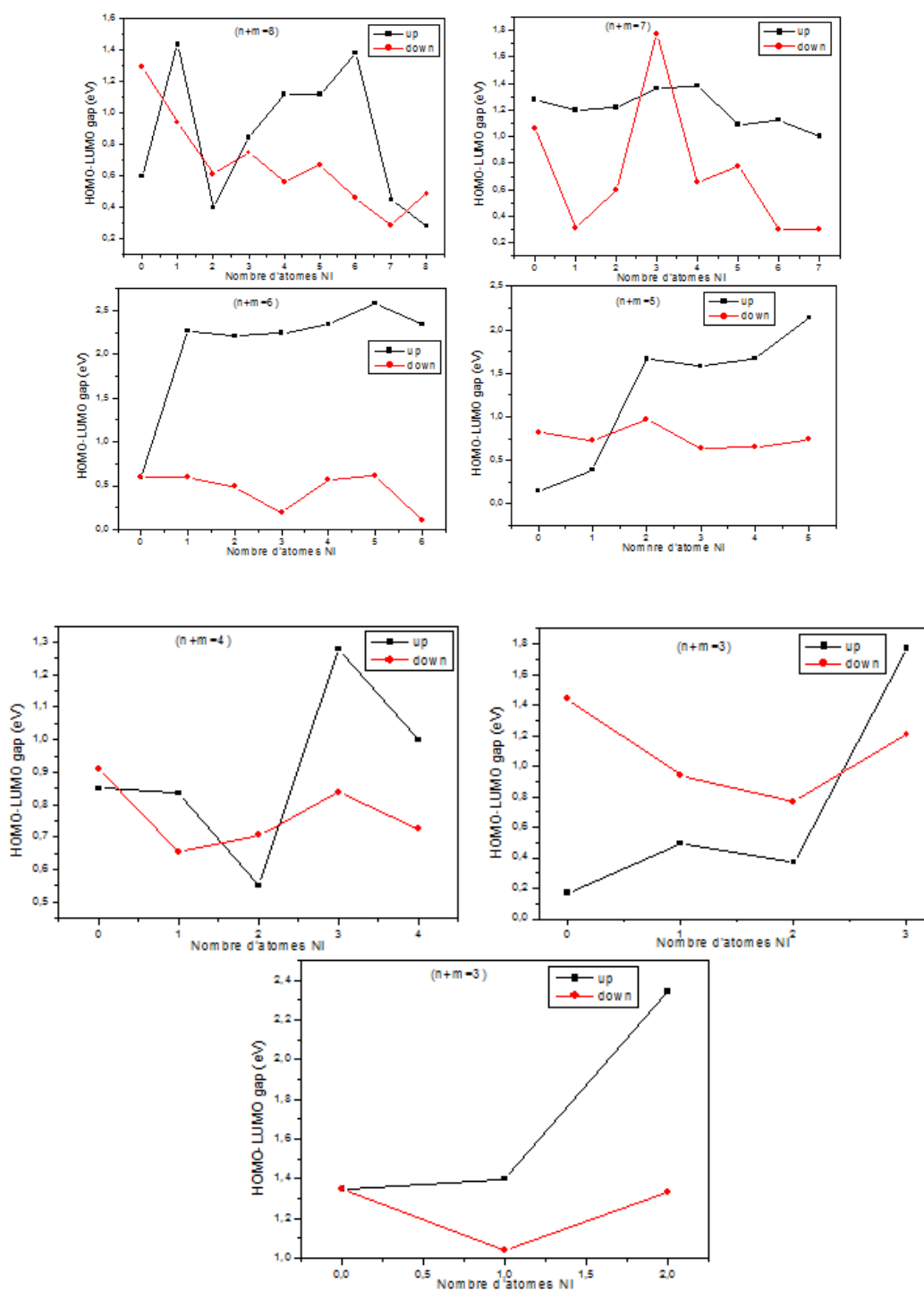


FIGURE 4.11 – Evolution du gap HOMO-LUMO des clusters de  $Cu_n Ni_m$  on fonction du nombre d'atomes Ni pour les clusters de tailles :  $2 \leq n + m \leq 8$ .

## 4.6 Etude des propriétés magnétiques des clusters de

$$Cu_nNi_m \quad (n + m \leq 8)$$

Les propriétés magnétiques des clusters de  $Cu_nNi_m$  sont étudiées sur la base du moment magnétique total de chaque cluster. Il représente la différence des charge entre les orbitales des électrons en spin up et les orbitales des électrons en spin down. Il est bien connu dans la littérature que le cuivre est un matériau diamagnétique. Cela veut dire que c'est un matériau qui ne comporte que des atomes non magnétiques, aimantation induite par le champ qui disparaît lorsque ce champ est nul. Par ailleurs, le nickel est un matériau ferromagnétique dans lequel les atomes ou molécules possèdent chacun un moment magnétique individuel et ils sont en interaction avec leurs plus proches voisins. Une modification des domaines sous l'effet d'un champ magnétique conduit à l'apparition d'une aimantation induite parallèle au champ. Si on le champ est supprimé, les domaines reprennent partiellement leur indépendance, mais les interactions magnétocristallines résiduelles font que les moments de chaque domaine restent partiellement alignés sur le champ initial, qui est connu communément sous le nom de l'aimantation rémanente. Qui disparaît si la température augmente ou si on applique un nouveau champ de sens opposé. Cela nous laisse deviner que les propriétés magnétiques de nos clusters seront dominées par les atomes de nickel existant dans chacune des structures. Sur les figures 4.13 et 4.14 on représente l'évolution du moment magnétique en fonction du nombre d'atomes de nickel en substitution dans tous les clusters de taille  $n+m=2-8$ . On remarque clairement que le moment magnétique total des clusters augmente d'une manière monotone avec l'augmentation du nombre d'atome de nickel et cela dans tous les clusters de 2 à 8 atomes. Dans le cas des clusters de cuivre pure, dans lequel on devra observer un moment magnétique nul, certains clusters, à savoir  $Cu_3$ ,  $Cu_5$ ,  $Cu_7$  et  $Cu_8$ , des moments magnétiques non nuls sont observé. Ceci peut s'expliquer d'une manière où lorsque les atomes qui constituent le cluster se trouvent à des distances suffisamment proche l'influence mutuelle du champ de chaque atome sur l'autre fait qu'il apparaît une aimantation induite, ce qui conduit à ces moments magnétiques. Dans le cas contraire, si les atomes sont suffisamment loin ce phénomène d'aimantation n'est pas observé. Par conséquent, le moment magnétique de cette structure sera nul. Lorsque le nombre d'atome ferromagnétique de nickel augmente, ces derniers contribuent fortement à l'augmentation du moment magnétique par effet des champs mutuels exercés surtout par les atomes de nickel.

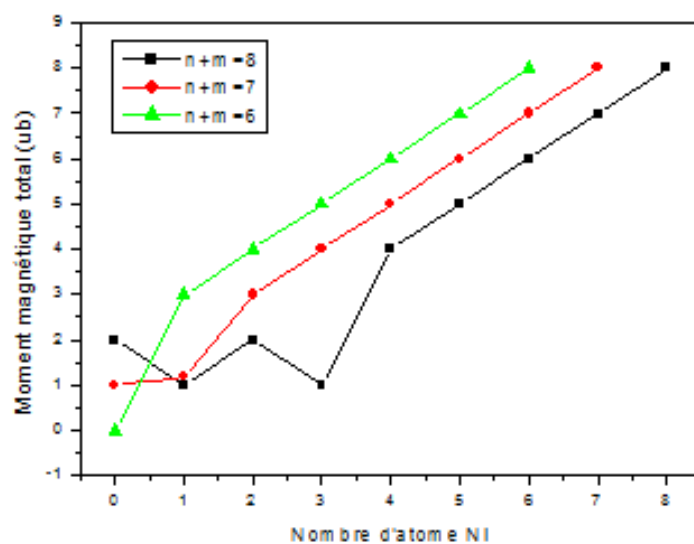


FIGURE 4.12 – Moment magnétique total des clusters de CunNim pour les tailles :  $n+m=8$ ,  $n+m=7$  et  $n+m=6$ .

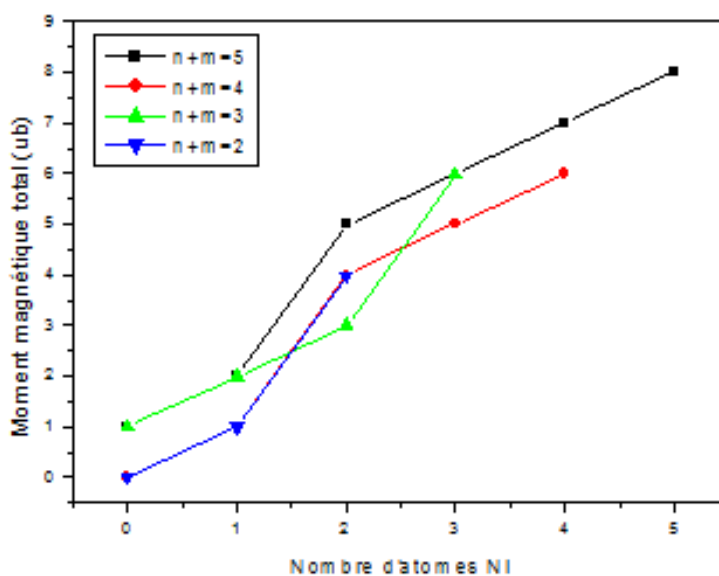


FIGURE 4.13 – Moment magnétique total des clusters de CunNim pour les tailles :  $n+m=8$ ,  $n+m=7$  et  $n+m=6$ .

# Conclusion générale

Dans ce travail de Master consacré l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétique des clusters  $Cu_nNi_m$ , les calculs sont réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle (DFT) implémentée dans le code SIESTA. Nous nous sommes intéressés à des petits clusters dans la gamme de 2 à 8 atomes.

Dans le cas des clusters cuivre et nickel, nous avons étudié l'évolution de la stabilité des structures de taille allant de 2 à 8 atomes, les structures sont complètement différentes à celles de massif. De plus, les énergies de cohésion par atome des clusters augmentent avec l'augmentation de leurs tailles. Nous avons observé que les énergies de cohésion par atome des clusters de nickel pur sont plus élevées que celle des clusters de cuivre pur de la même taille. Ceci a été relié à la structure électronique de ces deux espèces. Dans le cas des clusters  $Cu_nNi_m$ , les énergies de cohésion augmentent avec l'augmentation du nombre d'atomes de nickel en substitution dans le cluster et ce pour toutes les tailles  $n+m=1-8$ . Ce qui signifie que les interactions Cu-Ni et Ni-Ni sont plus fortes que l'interaction Cu-Cu dans le cluster de cuivre pur initial.

L'étude des gaps HOMO-LUMO montre que chaque cluster possède deux gaps HOMO-LUMO ; un spin up et l'autre en spin down. Dans la majorité des cas, surtout les tailles  $n+m > 4$ , nous avons observé que l'HOMO-LUMO gap en spin up sont nettement plus élevés que les HOMO-LUMO gaps en spin down. Ce qui constitue une propriété intéressante de ces structures pour d'éventuelles applications dans le domaine de la nanotechnologie.

Dans l'étude des propriétés magnétiques, nous avons montré que les propriétés magnétiques de nos clusters seront dominées par les atomes de nickel existant dans chacune des structures. Nous avons montré que le moment magnétique total des clusters augmente d'une manière monotone avec l'augmentation du nombre d'atome de nickel et cela dans tous les clusters de 2 à 8 atomes. Nous avons remarqué que certains clusters de cuivre pur possèdent des moments magnétiques non nuls. Ceci qui est dû à l'influence mutuelle des champs de chacun des atomes

ce qui produit une aimantation induite.

Enfin ce travail nous ma permis de m'initier au domaine de la simulation numérique des propriétés physiques de la matière et cela en se basant sur les lois de la physique quantique, des mathématique et de la programmation informatique. Ce qui peut nous aider à prédire théoriquement les propriétés de la matière à des échèles faibles et que ne sont pas accessibles facilement par les voies expérimentale.

# Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *annalen der physik* 79, 361(1926)
- [2] M. Born, J.R Oppenheimer, *Annalen der physik* 84 ,457(1927)
- [3] D.R.Hartree, *proc.Combridge philos : soc.* 24,(1928)
- [4] W .pauli, *Phys.rev.*58, 719(1940)
- [5] V.Z.fock, *phys.rev.*61,126(1930)
- [6] J.C .Slater, *phys . Rev.* 58,719(1940)
- [7] E . P .Wigner,*Trans. faraday .soc.*34, 678 (1938)
- [8] Bremond Eric. “simulation ab initio de spectres UV-visibles”. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI,(2012)
- [9] R. G. Parr et W. Yang, *Density Functional Theory*, Oxford University Press, 1989 ; L. J. Bartolottis et K. Flurchick, *Rev. Comput. Chem.*, 1996, 7, 187 ; St-Amant, *Rev. Comput. Chem.*, 1996, 7, 217 ; T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 1991, 91, 651 ; E. J. Baerends et O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem. ,* 1997, 101, 5383.
- [10] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*, (1964), 136, B846
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, (1965), 140, A1133.
- [12] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, *Proc. Roy. Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733.
- [13] D.M. Ceperly, B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), 566-569.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis”, *Can. J. Phy.*, 58 (1980), 1200-1211
- [15] J.P. Perdew, A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B* 23 (1981)
- [16] J.P. Perdew, P. John, “Accurate density functional for the energy : real-space cutoff of

- the gradient expansion for the exchange hole”, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 1665–1668
- [17] J.P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward”, *Physica B* 172 (1991), 1-6.
- [18] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 6671-6687.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [20] F. Rabiolle, Thèse de doctorat de l’université de Toulouse, 2000; D. A. Vito, thèse de doctorat de l’université de Genève, 2003.
- [21] M. L. Cohen, J. R. Chelikowsky, structure électronique et propriétés optiques des matériaux semiconducteurs, *Springer series in solid state science*(1989)16,17,19,20, 23.
- [22] Micael Oliveira, Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures : new developments and applications within a time-dependent density functional theory framework, University of Coimbra, 2008
- [23] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys Rev* 116, 1959
- [24] B.J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, 27, 1208. 1957
- [25] A. Rahman, *Phys. Rev.*, 136, A 405. 1964.
- [26] A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, 5, 3336, 1971
- [27] K.B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 1070.
- [28] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky et W. T. Vetterling, “Numerical Recipes”, Cambridge U.P., New-York, pp.274, 1986.
- [29] C. Janot, M. Gerl, J. Grille, J. Caisso : Propriétés Electroniques des métaux et des alliages, Editions Masson et Cie, 1973.
- [30] C. S. Nichols : Structure and bonding in condensed matter, Editions Cambridge university press, 1995.
- [31] A. Roos, B. Milet : Précis de Métallurgie appliquée, 3ème Edition, Editions Techniques et documentation- Lavoisier, 1982
- [32] B. Chalmers : Structure et propriétés des solides, Editions Masson, 1987.
- [33] O. Kennard et Cie : Molecular structures and dimensions, interatomic distances, organic and organometallic, crystal structures, Editions N.V.A.O. Sthock’s, Utrecht, 1972.

- [34] U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, volume 25 of Springer series in Metal Science. 1993.
- [35] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, J. Phys. : Condes. Matt. 14,2745(2002).
- [36] Wei Song, Wen-Cai Lu, C.Z. Wang and K.M. Ho, Magnetic and electronic properties of the nickel clusters  $Ni_n$  ( $n \leq 30$ ), Computational and Theoretical Chemistry 978 (2011) pp. 41–46.
- [37] Patrizia Calaminici, Mario Pérez-Romero, José M. Vásquez-Pérez, Andreas M. Köster, On the ground state structure of neutral  $Cu_n$  ( $n = 12, 14, 16, 18, 20$ ) Clusters, Computational and Theoretical Chemistry 1021 (2013) pp. 41–48.
- [38] S.L. Han, Xinlian Xue, X.C. Nie, H. Zhai, F. Wang, Q. Sun, Yu Jia, S.F. Li, Z.X. Guob, First-principles calculations on the role of Ni-doping in  $Cu_n$  clusters : From geometric and electronic structures to chemical activities towards  $CO_2$ , Physics Letters A 374 (2010) pp. 4324–4330.
- [39] Cheng-Gang Li, Xiao-Wei Zhou, Ya-Nan Tang, Wei-Guang Chen, Li-Jun Pan, Xiao-Yu Kuang, Structures, stabilities and electronic properties of  $Cu_nNa$  ( $n = 1-8$ ) clusters, Computational and Theoretical Chemistry 1055 (2015) pp. 51–60.
- [40] Ju-Guang Han, Liu-Si Sheng, Yun-Wu Zhang, Jorge A. Morales, A computational study on  $Cu_nN^{(0,\pm 1)}$  ( $n=1-4$ ) clusters by density functional methods, Chemical Physics 294 (2003) pp. 211–220.
- [41] Luis Padilla-Campos, Theoretical investigation of the adsorption of carbon monoxide on small bimetallic  $Li_mCu_n$  ( $m, n \leq 4$ ) clusters, Journal of Molecular Structure : THEOCHEM 895 (2009), pp. 34–43.
- [42] Seema Gautama, Keya Dharamvir, Neetu Goel,  $CO_2$  adsorption and activation over medium sized  $Cu_n$  ( $n = 7, 13$  and  $19$ ) clusters : A density functional study, Computational and Theoretical Chemistry 1009 (2013) pp. 8–16.
- [43] Wang Ling, Die Dong, Wang Shi-Jian, Zhao Zheng-Quan, Geometrical, electronic, and magnetic properties of  $Cu_nFe$  ( $n=1-12$ ) clusters : A density functional study, Journal of Physics and Chemistry of Solids 76 (2015) pp.10–16.
- [44] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems, Phys. Rev. B (Rapid Comm.) 53 (1996) pp.10441-10443.
- [45] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-



Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, J. Phys. : Condens. Matt. 14 (2002) pp. 2745-2779.