

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

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

*Spécialité : Physique des matériaux*

Thème :

---

**Etude ab-initio par la voie de la DFT des propriétés physico-chimiques des clusters d'Arsenic dopés aux métaux de transition**

---

Présenter par Mr : SIDER MASSINISSA

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Grade	Qualité
MAHTOUT	Sofiane	Professeur	Président
SAFER	Soufiane	MAB	Examineur
SIOUANI	Chaouki	MCB	Encadreur

\* 2019/2020\*

*« On ne peut plus expliquer le monde, faire sentir sa beauté à ceux qui n'ont aucune connaissance profonde des mathématiques »*

Richard Feynman

(Physicien américain- 1918/1988 – Lauréat du prix Nobel de Physique en 1965)

*Dieu merci pour le courage. /*

# Remerciements :

**\*\* ce travail a été réalisé à l'université de bejaia Département PHYSIQUE\*\***

- Je veux remercier en premier lieu Les membres du jurés
- Un grand merci pour mes parents qui me donne observe à l'avenir, et la force pour voir le chemin quel que soit l'obscurité, et à ma grande sœur RALA S qui me rendre plus fort à chaque échec, à mon grand frère HAMZA qui m'a donné le sens de la patience, à mon frère lyamine qui a rendu plus vivant et active à mes très chères sœurs hadjira à mon frère Khaled qui est un beau récit de réussit et à mon petit frère mhidine avec qui j'ai vécu de bons moments d'enfance.
- Un grand salut pour mes vrais amis qui ne sont pas nombreux, vous êtes les meilleurs grâce à vous la vie prés un sens et un gout particulier je profite l'occasion de dire à vous que vous âmes est un vrai trésor.
- Merci à tous mes camarades pendant toute ma carrière universitaire mes camarades de même promotion2019, et mes camarades du sport et du travail Sétif Alger Tizi-Ouzou Biura Constantine Guelma Msila bordj ghardaia...etc.
- Merci à tous qui est curieux(se) qui vas lire ce travail, et je te pardon si tu as trouvé des foutes.
- Merci à tous qui a participé dans ce travail de façon directe ou indirecte.

# Dédicace :

*Je dédie ce modeste travail à :*

*\*la mémoire de mes grands-pères et mes arrière grands pères*

*\* Mes très chers parents, aucune dédicace ne saurait exprimer l'affection et l'amour que j'éprouve envers vous, ce modeste travail constitue une légère compensation pour tous les nobles sacrifices que vous avez fait pour assurer mon bien être et mon éducation.*

## Résumé

Tous les calculs que nous avons réalisés dans ce travail, qui traite des clusters d'Arsenic purs  $As_{n+1}$  et dopés  $XAs_n$  ( $n= 1$  à  $15$  et  $X=Mn$ ), sont effectués en utilisant le programme SIESTA. Pour obtenir une meilleure précision dans nos calculs, nous avons utilisé la base double-Zeta( $\zeta$ ) pour les atomes d'Arsenic (As) et la base double-Zeta ( $\zeta$ ) Polarisée pour les atomes de Vanadium (V), et de Manganèse(Mn). Cette dernière base inclut des corrections relativistes, donnant ainsi une description plus précise du système et une bonne précision dans les résultats de calculs réalisées. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été appliquée dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec des termes d'échange-corrélation calculés par les deux paramétrisations Perdew -Zunger (PZ), et Perdew-Burke-Ernserhof (PBE). Dans le but de décrire les propriétés physico-chimiques de ces clusters, on a procédé aux calculs de leurs propriétés structurales et électroniques. L'objectif du présent travail est la description, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus de ces calculs.

# Table de matières

1-Introduction et motivation.....	9
1 -Importance et propriétés d'Arsenic.....	11
2 -Importance et propriétés des métaux de transitions.....	14
2.1 L'importance et propriétés de vanadium.....	15
2.2 L'importance et propriétés de manganèse.....	17
3-Propriétés des clusters d'Arsenic purs et dopés .....	19
<b>2-Chapitre 1 : cadre théorique</b>	
1 Formalisme fondamental.....	22
1-1 Equation de Schrödinger.....	22
1-2 Approximations fondamentales .....	23
2- DFT (théorie densité de fonctionnelle) .....	26
3-Equation de Kohn et Sham.....	27
4-Approximations de la densité .....	29
4-1 Approximation de la densité locale .....	29
4-2 Approximation de la densité gradient généraliser.....	30
5- méthodes de simulation .....	31
5-1 pseudo potentiels.....	31
5-2 méthode de « steepest descent » .....	32
5-3 méthode de gradient conjugué.....	32
<b>3-Chapitre 2 : Code de calcul</b>	
1- Introduction.....	34
2- Définition du code de SIESTA.....	34
3- Caractéristiques du code SIESTA.....	35
4- Exécution du code SIESTA.....	36
5- Paramètres utilisées dans la relaxation avec gradient conjugate.....	38
<b>4-Chapitre3 : résultats et discussion</b>	
1-Propriétés structurales.....	41
Présentation des clusters As pure.....	41
Description des structures d'Arsenic pure.....	42
Présentation des clusters As dopés .....	45
Description des structures d'Arsenic dopés.....	47
2-Etude des propriétés électroniques des nanomatériaux de l'As pure et dopés .....	54

1-Energie de cohésion.....	54
2-Gap HUMO_LUMO.....	56
3-Potentiel d'Ionisation Vertical.....	58
4-Affinité électronique vertical.....	60
5-La dureté chimique.....	62
6-Le Moment magnétique.....	63
5-Conclusion .....	65
6-Les références .....	67

## Liste des tableaux :

Tableau 1 –chapitre0 : les propriétés physiques et chimiques de l'arsenic .....	12
Tableau2–chapitre0 : les propriétés physiques et chimiques de Vanadium.....	16
Tableau 3 –chapitre0 : les propriétés physiques et chimiques de Manganèse...18	
Tableau 4–chapitre3 : le groupe de symétrie, les valeurs de différents énergies en (eV) pour les structures des clusters d'arsenic pure $As_{n+1}$ .....	44
Tableau 6–chapitre3 : le groupe de symétrie, l'énergie de liaison $E_b$ (eV/atoms), HOMO-LUMO gap $\Delta E$ (eV), potentiel d'ionisation vertical VIP (eV), Affinité électronique verticale VEA (eV) et dureté chimique $\eta$ (eV), moment magnétique orbitale $\mu$ ( $\mu_B$ ) pour les structures des clusters d'arsenic pure $MnAs_n$ .....	52
<b>Tableau 6–chapitre3</b> : le groupe de symétrie, l'énergie de liaison $E_b$ (eV/atoms), HOMO-LUMO gap $\Delta E$ (eV), potentiel d'ionisation vertical VIP (eV), Affinité électronique verticale VEA (eV) et dureté chimique $\eta$ (eV), moment magnétique orbitale $\mu$ ( $\mu_B$ ) pour les structures des clusters d'arsenic pure $VAs_n$ .....	53

# Liste des figures

FIGURE 1–chapitre0 : les éléments de tableaux périodique et différents groupes.....	15
FIGURE2–chapitre2 : le pseudo potentiel de l'atome de l'Arsenic dessiner par le programme de SIESTA.....	39
FIGURE3–chapitre3 : Les structures de plus basse énergie des clusters d'Arsenic purs $As_{n+1}$ ( $n=1-15$ ) .....	41
FIGURE4–chapitre3 : Les structures de plus basse énergie des clusters d'Arsenic dopée avec manganèse $MnAs_{n+1}$ ( $n=1-15$ ) .....	45
FIGURE5–chapitre3 : Les structures de plus basse énergie des clusters d'Arsenic dopée avec Vanadium $VAs_{n+1}$ ( $n=1-15$ ) .....	46
FIGURE6–chapitre3 : Energie de cohésion par atome des clusters d'arsenic pure ( $As_{n+1}$ ), et dopé ( $MnAs_n$ ) et ( $VAs_n$ ) en fonction de la taille ( $n$ ).....	54
FIGURE7 –chapitre3 : Gap HUMO et LUMO des clusters d'arsenic pure ( $As_{n+1}$ ), et dopé ( $MnAs_n$ ) et ( $VAs_n$ ) en fonction de la taille ( $n$ ).....	56
FIGURE8–chapitre3 : Potentiel d'ionisation Verticale des clusters d'arsenic pure ( $As_{n+1}$ ), et dopé ( $MnAs_n$ ) et ( $VAs_n$ ) en fonction de la taille ( $n$ ).....	58
FIGURE9–chapitre3 : Affinité électronique Verticale des clusters d'arsenic pure ( $As_{n+1}$ ), et dopé ( $MnAs_n$ ) et ( $VAs_n$ ) en fonction de la taille ( $n$ ).....	60
FIGURE10–chapitre3 : la dureté chimique des clusters $As_{n+1}$ , $MnAs_n$ et $VAs_n$ en fonction de la taille ( $n$ ).....	62
FIGURE11–chapitre3 : le moment magnétique des clusters $As_{n+1}$ , $MnAs_n$ et $VAs_n$ en fonction de la taille ( $n$ ).....	63



## 1- Introduction et Motivation

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. À l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt tant au niveau fondamental qu'au niveau des applications. Certains considèrent même qu'elles seront au cœur de la prochaine révolution industrielle.

Le terme nanotechnologie est utilisé pour la première fois par NARIO TANIGUSHI en 1974, il est toutefois universalisé par K. ERIC DREXLER dans les années 1980, lorsque celui-ci a introduit le terme de manufacture moléculaire. Le physicien RICHARD FEYMAN a avancé l'idée qu'il serait possible de transformer la matière au niveau atomique. Dans son discours visionnaire prononcé en décembre 1959 devant l'American Physical Society, il a envisagé la possibilité d'enregistrer tout le contenu de l'encyclopédie britannique sur la tête d'une épingle et de réorganiser la matière atome par atome.

Ces dernières années, les nanomatériaux ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales grâce au grand développement des techniques de dépôts et de caractérisation qui ont ouvert la voie pour des études de la matière à l'échelle atomique. De nos jours, les nano-composites manifestent un grand intérêt scientifique et technique pour la recherche mondiale. Cet intérêt est motivé, d'une part, par les nombreuses applications de cette classe de matériaux dans la nanotechnologie et, d'autre part, par les propriétés physiques manifestées par ces systèmes à faible dimension et qui sont complètement différentes de celles des matériaux massifs. Une bonne connaissance des structures électroniques est un facteur important pour la compréhension de ces propriétés physiques propres à ce type de nanomatériaux. L'évolution des propriétés physiques de ces nanostructures qui constituent des systèmes intermédiaires entre les atomes et les massifs est l'un des axes de recherche les plus convoités de nos jours dans le but de comprendre l'évolution des propriétés de la matière et de fabriquer des nanomatériaux avec des propriétés spécifiques pour d'éventuelles applications en nanotechnologie. La bonne connaissance des propriétés physiques des nanomatériaux est primordiale pour la fabrication de nouvelles générations de dispositifs électroniques et pour la découverte de nouveaux matériaux émergents avec de nouvelles propriétés.

D'un point de vue théorique, le calcul des propriétés électroniques des matériaux cristallins revient à résoudre un problème à grand nombre d'électrons et noyaux en interaction. En

pratique, l'étude de ces propriétés est réalisée soit expérimentalement soit théoriquement en utilisant différentes approches de calculs de la mécanique quantique et de la physique du solide, parmi ces dernières celle du calcul ab-initio. Dans notre travail, tous les calculs sont réalisés dans le cadre de théorie de la densité de fonctionnelle (DFT), en utilisant des pseudo-potentiels intégrés dans le code SIESTA.

Ce travail est constitué de trois chapitres essentiels, en premier, un formalisme général qui contient les approximations qui sont utilisées pour résoudre l'équation Schrödinger nous allons introduire des propriétés physiques de semi-conducteur d'Arsenic et les éléments de transition et leur champ d'application,

Dans le premier chapitre nous avons rappelé le formalisme théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les principes des calculs ab-initio appliqués dans nos calculs. Dans ce même chapitre, nous avons décrit le pseudo-potential et méthode de la « GGA » utilisés. Dans le deuxième chapitre, nous avons rappelé le principe de fonctionnement du code de calcul SIESTA ainsi que ses caractéristiques. Le troisième chapitre est consacré aux résultats de nos calculs sur les clusters de  $AsX_n$  (avec  $n=2, 15$  et  $X=V, Mn$ ) et à leur interprétation. On a terminé avec une conclusion générale.

D'un point de vue théorique, le développement de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) a marqué une étape importante dans les études et de la compréhension des propriétés physique des matériaux. Cette théorie développée en 1964-1965 par Hohenberg, Kohn et Sham a permis une réduction du problème à N corps en un problème à un seul corps soumis à des champs effectifs. Cette théorie a constitué une base théorique pour les calculs des propriétés électroniques des matériaux cristallins. L'idée fondamentale de cette théorie est de considérer les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur comme des fonctionnelle de la grandeur de la densité électronique. En général, la théorie de la DFT donne une bonne précision de calculs des différentes propriétés physiques ainsi que des résultats en bon accord avec ceux de l'expérimental. Les différentes méthodes de calculs des structures électroniques ont été utilisé ultérieurement avant l'avènement de la DFT. Sont classer en 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 de paramètres.

## 1- Importance et propriétés de l'élément d'Arsenic

L'Arsenic est un élément chimique de symbole As, de numéro atomique 33 sa masse atomique de  $74,92 \text{ g.mol}^{-1}$ . Dans le tableau périodique de Mendeleïev des éléments chimiques, on trouve l'arsenic entre le Germanium(Ge) et le Sélénium(Se) situé dans le groupe 15 et la période 4. Cet élément ( $\text{As}^{75}$ ), est le plus stable. Il existe dans la nature sous forme organique et inorganique (combiné avec d'autres types éléments comme Oxygène, Chlore et Soufre).

L'arsenic rassemble des propriétés métalliques et non métalliques. Il est classifié dans catégorie des (métalloïdes). Il a plusieurs isotopes dans la nature qui sont moins stables et plus radioactifs ayant des masses atomiques entre 69 et 86. ( $\text{As}^{78}$  a une demi-vie de 1h30min). [1] Le tableau1 rapporte différentes informations sur l'Arsenic.

Température de fusion (K)	1087(sous pression 36 atm)
Température d'ébullition(K)	888(sous pression 36 atm)
Electronégativité Pauling	2,0
Configuration électronique	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
Potentiel standard	-0,3 V (As <sup>3+</sup> / As )
Cristallisation	Structure rhomboédrique
La susceptibilité magnétique	X <sub>DI</sub> =-5.60*10 <sup>-6</sup> CGS,(CGS =emu/oe)
Conductivité électrique	3,45×10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	50 W.m <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup>
Rayon atomique van der wales	0,139 nm
Rayon ionique	0,222 nm (-2) 0,047 nm (+5) 0,058 (+3)
Densité	5.73
Couleur	Gris
Masse volumiques	5.7 g.cm <sup>-3</sup> à 14 °C

**Le tableau1** : les propriétés physiques et chimiques de l'Arsenic. [2]

L'élément d'Arsenic est un élément très important dans l'industrie et de la technologie des nanomatériaux. Il est utilisé dans la fabrication des verres par dégage des bulles d'air, et comme colorant et teinture pour la conservation du bois. Cet élément est aussi utilisé dans l'industrie métallurgique pour durcir le cuivre et le plomb antimonié, comme il est utilisé pour la fabrication de munition, des brasures et les bornes de batteries et des grainailles de plomb.

On le trouve aussi dans le Domaine de fabrication des panneaux solaires et des piles photovoltaïques en raison de son largeur de gap moyenne. (GAP=3.2eV)

La facilité d'avoir l'arsenic pur grâce à des techniques d'élaboration perfectionnées permet de fabriquer des diodes électroluminescentes et des circuits intégrés. En plus il est aussi magnétique. L'arsenic est utilisé pour la fabrication des cartes électroniques grâce à ces propriétés magnétiques spécifiques

- L'arsenic fut introduit dans la médecine occidentale par PARACELSE (1493-1541) pour le traitement des maladies infectieuses. Il fut parmi les premiers occidentaux à découvrir qu'un produit toxique utilisé à faible dose peut avoir des effets thérapeutiques. Dès le 19<sup>ème</sup> siècle, une solution d'arsenic fut utilisée pour le traitement des fièvres intermittentes, l'anémie, l'asthme, le psoriasis, le pemphigus et l'eczéma [3].
- Au début de 20<sup>ème</sup> siècle fut mis au point un composé organoarsénié, le salvarsan, qui resta pendant quarante ans le médicament de Référence pour traiter la syphilis avant d'être remplacé par la pénicilline qui était découvert par ALEXANDER FLEMING.

-Il est utilisé pour améliorer les Macro phases La plupart des mécanismes observés en réponse à une attaque pathogène, et en particulier l'inflammation,

Peuvent également être induits par un traumatisme ou par la présence de particules organiques ou inorganiques.

- généralement les besoins journaliers d'un homme adulte en arsenic inorganique sont de 10 à 50  $\mu\text{g}$  /jour. Les fumeurs peuvent également s'exposer à l'arsenic inorganique naturel contenu dans le tabac, car les plants absorbant cet élément quand il est présent dans les sols. De plus, dans le passé, le risque de fortes expositions était bien plus élevé avec le traitement des plants par des insecticides à l'arséniate de plomb.

À la suite, l'utilisation de l'arsenic à des fins thérapeutiques fut peu à peu abandonnée durant la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, seul l'arsenic des eaux thermales continua d'être utilisé pour guérir, et encore de nos jours, l'eau thermale particulièrement riche en arsenic (6 à 7 mg/l), est toujours réputée pour le traitement des infections notamment respiratoires. Notamment de l'asthme chez l'enfant et l'adulte.

L'arsenic est présent aussi dans le Domaine des médicaments psychologiques d'après les études menées durant vingt ans sur 1185 personnes, les scientifiques continuèrent d'explorer les qualités curatives du (AS).

Les personnes qui boivent de l'eau à faible concentration d'arsenic (entre 2 et 10  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) sont globalement plus exposée pour les dépressions nerveuses que celles qui buvant des eaux dont les concentrations sont supérieures à 10  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

## 2- Importance et propriétés 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) Les métaux de transition ont une sous couche d'orbitale « d » partiellement occupée en électrons. Les métaux de transition utilisent dans trois structures principales, la structure cubique centrée, la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte [3\*] Leur particularité est leurs orbitales « d » leur confèrent des propriétés physiques particulières :couleur, magnétisme, conductivité [4].

En général, les éléments de transition ont une large application industrielle partout, dans l'industrie mécanique comme éléments structuraux (Fer, Aciers, fonte). Aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétisme), de l'industrie des pigments (Fer – bleu de Prusse-, Titane, Zinc ...) à la catalyse homogène et hétérogène [5]

\*Certains des éléments de transition sont essentiels à la vie :

- transfert d'électrons – protéines fer-soufre, protéines bleues à cuivre, cytochromes -Fe ;
- transport de substrats, transfert de groupes : dioxyde de carbone (anhydrase carbonique-Zn-), de dioxygène (hémoglobine, hémérytrine-Fe-), oxo transférases au molybdène, super oxyde dismutase –Cu, Fe, Mn-, co-enzyme B12 – Co-

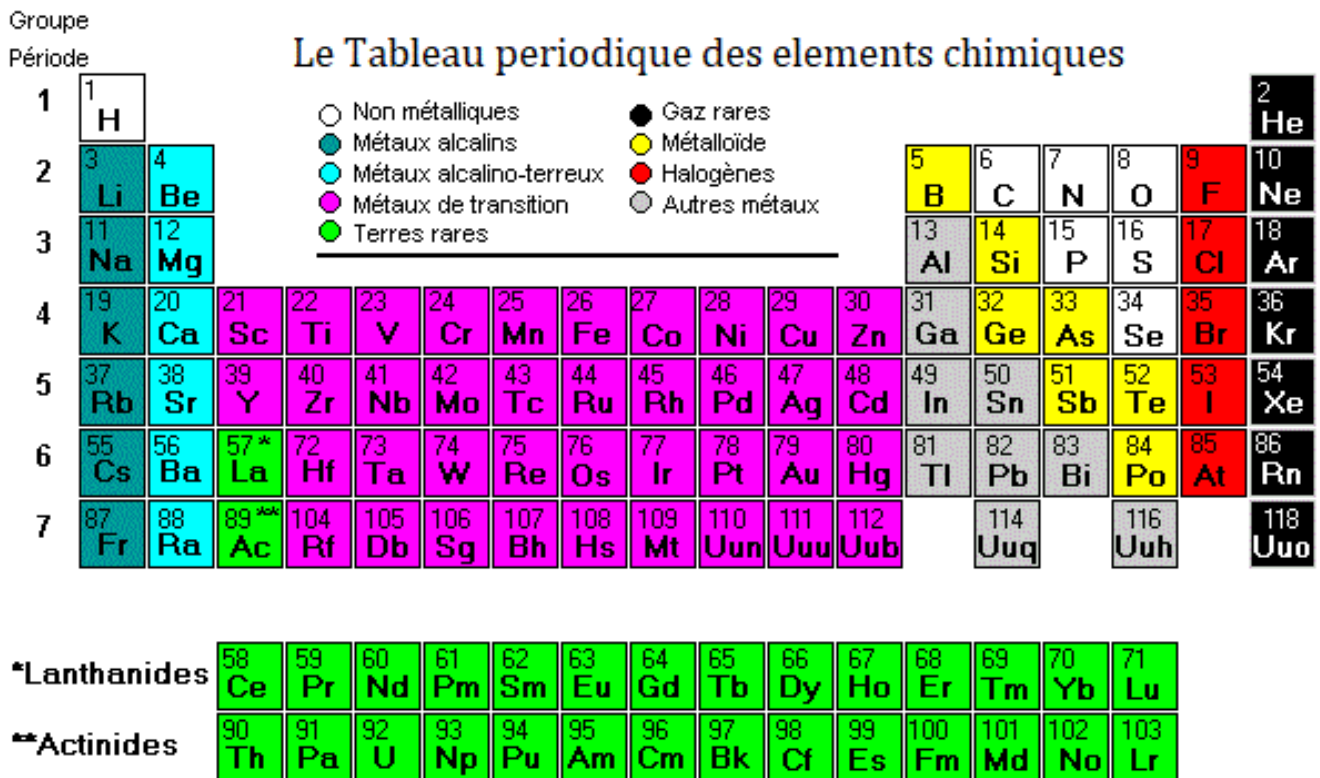


Figure 1 : les éléments de tableaux périodique et différents groupes

## 2-1- Propriétés et importance du Vanadium (V) :

Le vanadium est un élément chimique de symbole V, de numéro atomique 23 sa masse atomique dans l'état naturel est  $50,94 \text{ g.mol}^{-1}$ . Dans la classification de Mendeleïev des éléments chimiques, on trouve le Vanadium entre le Titanium (Ti) et Chrome (Cr) cet élément situé dans la troisième case et cinquième colonne ( $V^{23}$ ). Il s'oxyde au-delà de  $900^\circ\text{C}$ , mais il est très stable à température ambiante. Le Vanadium fait partie des métaux de transition, de caractère ferromagnétiques. Il existe dans la nature dans l'état solide de couleur blanche argentée. On peut résumer quelques propriétés dans le tableau suivant :

Le numéro atomique	23
Dureté (dureté de mohs)	6-7
La densité	5.96
Température de fusion ( °C)	1890
Electronégativité	2.0
Cristallisation	Cubique centré
Masse atomique ( $g/mol^{-1}$ )	50.9415
Conductivité thermique [ $Wm^{-1}K^{-1}$ ]	50
Conductivité électrique [ $S m^{-1}$ ]	$3.3 \times 10^6$
La configuration électronique	[Ar] $4s^2 3d^3$
Rayon atomique (pm)	171
Rayon de covalence (pm)	125

Tableau2 : différentes caractéristiques de Vanadium. [6]

Le vanadium est un élément important dans la vie courante soit à l'échelle massif ou nano, le vanadium est utile et omniprésent surtout dans l'industrie métallurgique. Ces propriétés physiques et chimiques et les caractéristiques magnétiques élargissent son champ d'application.

Les Oxydes de Vanadium sont nombreux, car le Vanadium adopte plusieurs états d'oxydation [ $V^{+3}V^{+4} V^{+5}$  ] Le pentoxyde  $V_2O_5$  (ci-contre) est le plus connu. De couleur rouge orangé, sa structure peut adopter plusieurs formes dont une amorphe, de type polymère en fils ou en couche mince. Il est largement utilisé comme catalyseur sur support d'alumine pour l'oxydation du dioxyde en trioxyde de soufre dans la fabrication de l'acide sulfurique. [7]



Le Vanadium est un composant d'alliages très important. On l'ajoute aux aciers sous forme de Ferro-Vanadium pour donner des aciers spéciaux tels que les aciers inoxydables durs et résistants pour les couteaux ou les instruments chirurgicaux. Allié au fer et au chrome il donne les aciers chrome-vanadium très utilisés pour l'outillage. Enfin les alliages avec le Titane, par exemple le TAV6 (90 % de Titane, 6 % d'Aluminium et 4 % de Vanadium) [8], présentent le meilleur rapport robustesse/légèreté et sont essentiels en construction aéronautique ou spatiale (La NASA, baounig). Et certains moteurs de jet. Ces utilisations de haute technologie en font un métal moins coûteux et quasi stratégique, il est connu que dans les pays développés la Chine et la Russie. [9]

Tous les utilisateurs d'aciers contenant du vanadium, en particulier pour les aciers rapides et inox (industries mécaniques, construction, nucléaire, fabricants d'équipements quincaillerie, etc.) et certains superalliages (défense, turbines à gaz). Le vanadium contenu, en faible teneur, dans les aciers n'est pas récupéré. Par contre celui contenu dans les aciers rapides et les superalliages est récupéré et recyclé [10].

## **2-2 Propriétés et importance du Manganèse(Mn) :**

Le Manganèse a été découvert par Johan Gottlieb Gahn à Stokholm (Suède) en 1774. Le manganèse est un métal gris et blanc teinté de rose qui rouille comme le Fer dans l'air humide. Le manganèse est un élément qui s'oxyde facilement, sa masse dans l'état naturel est de  $54.938 \text{ g.mol}^{-1}$  Le manganèse (Mn) est un élément chimique de symbole (Mn), de numéro atomique 54 . Dans la classification de Mendeleïev des éléments chimiques, on trouve le Manganèse(Mn) entre le Chrome (Cr) et le Fer (Fe)et se situe dans la quatrième période classer dans le 25 eme case. [11]

Il fait partie des métaux de transition, de caractère ferromagnétiques. Le tableau ci-dessous représente quelques propriétés physiques de Manganèse.

\*Étymologie du nom vient du latin *magnesia nigra* signifiant manganèse.

Symbole	Mn
Etat standard	Solide
Masse molaire	54.938
Type de couplage magnétique	Couplage RS (Russel Saunders)
point de fusion (K)	1244
Electronégativité Pauling	1.55
Conductivité électriques[S $m^{-1}$ ]	$6,2 \cdot 10^5$
Rayon atomique [pm]	161
Rayon ionique [pm]	139
Configuration électronique	[Ar] $3d^5 4s^2$
Densité	7,3
Dureté de mohs	5,0
Module d'élasticité (Gp)	198
Résistivité électrique(20°C)	$144\mu\Omega\text{cm}$

Le tableau3 : propriétés physiques et chimiques de Manganèse. [2]

Le Manganèse est également utilisé pour décolorer les verres, pour éliminer la teinte verdâtre due aux impureté de Fer. A des concentrations élevées, il donne au verre une coloration violette. En particulier il y a Le dioxyde de Manganèse (Mn) qui est utilisé en tant que catalyseur et dans les premières générations de piles et de batteries sèches, comme il rentre dans la fabrication des petites batteries base de Chlorure de Potassium [12]. Le Manganèse(Mn) est utilisé dans le Domaine médical pour former des molécules élémentaires et dans le dosage d'anesthésie médicale et il est utilisé aussi dans le Domain pharmaceutique.

Il est utilisé principalement dans le secteur de la chirurgie, le Manganèse est essentiel pour la production de fer et acier en vertu de ses propriétés de désulfuration, des fixateurs d'Oxygène et des liants. La production d'acier et d'autres matériaux ferreux consomme actuellement 85% à 90% de la production de Manganèse du monde : entre autres le Manganèse est un élément clé pour aciers inoxydables à faible coût et pour certains alliages d'Aluminium largement utilisé. [13]

D'un point de vue pratique les plats et les plaques de Manganèse sont utilisés lors de la construction ou la réparation d'un type de plantes sablage ladite machine de sablage, équipé de moteurs électriques connectés à turbines spéciales qui tirent grain métallique à haute vitesse, le sablage d'une pièce. Le manganèse est plus fort que le fer au cours du processus de décapage. Il est essentiel pour la longévité du système, car il utilise les « boucliers » sur la gamme des turbines pour protéger la machine de fer du corps.

Le manganèse n'a aucun produit de remplacement approprié pour ses principales applications. En chimie organique, Il est également utilisé comme catalyseur dans des réactions telles que [Jacobsen épyroliteoxydation](#)[14]

D'un point de vue magnétique, la déformation de la maille cristalline et le réarrangement des atomes qui se produisent lors de la mise en ordre d'une solution solide désordonnée conduisent à un état de contrainte à l'intérieur du matériau qui est favorable à l'apparition d'une hystérésis magnétique [15]. C'est le cas par exemple de l'alliage *équin-atomique* ([Heusler](#)) de structure (cfc) et caractère ferromagnétique ( $Mn_2VGa$ ). [16]

### 3- Propriétés des clusters d'Arsenic purs et dopés

A l'état des clusters en général, on pourrait s'attendre à ce que les clusters se comportent comme des petits morceaux de solide, c'est-à-dire que leur structure soit identique à celle de la phase solide avec éventuellement une légère reconstruction de leurs surfaces. En réalité, dans le but de minimiser le nombre de liaisons pendantes, les clusters d'Arsenic adoptent une structure cristalline très différente de celle du solide massif.

Beaucoup d'études expérimentales et théoriques ont été réalisées sur les clusters d'Arsenic de petites tailles, mais la compréhension et la détermination des structures les plus stables de ces petits systèmes restent sujette à débat. De nombreuses structures ont été prédites par des calculs théoriques et confirmées par des mesures expérimentales dans l'intervalle de taille allant de 2 à 5 atomes [17, 18 - 22]. Des études ont révélé que pour le cluster  $As_2$ , la structure en ligne est la plus stable et pour la taille ( $n = 3$ ), la structure en triangle se présente comme la plus stable.

La géométrie tétraédrique s'avère la plus stable pour la taille ( $n = 4$ ) et pour ( $n = 5$ ), on retrouve la structure Bipyramide. A notre connaissance, aucune étude expérimentale n'a été réalisée sur les clusters d'Arsenic de tailles différentes de celle connues à ce jour.

Dans une étude théorique récente, Bai et al [23] ont étudié les propriétés des clusters d'Arsenic purs  $As_n$  ( $n = 6 - 16$ ) et leurs anions en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les fonctionnelles hybrides **B3LYP**. Ces études ont montré que les structures de l'état fondamental des clusters  $As_n$  ( $n = 9 - 16$ ) et leurs anions (chargé négativement) sont dérivées des structures les plus stables des clusters  $As_7$  ou  $As_8$  en leur attachant des structures des espèces  $As_{7-n}$  ou  $As_{8-n}$ . Dans une autre étude, Baruah et al [24], en utilisant la méthode all electron, ont étudié les clusters d'Arsenic purs sous forme de cage ou de fullerènes de tailles différentes [4, 8, 20, 28, 32, 36 et 60]. Ils ont conclu dans leur étude que toutes ces structures étaient stables en termes de propriétés Vibrationnelles et d'énergie, vis-à-vis des atomes d'arsenic isolés. Guo [25], a exploré les structures et les énergies des clusters d'Arsenic purs  $As_n$  ( $n = 2 - 1$ ) en utilisant les fonctionnelles hybrides **B3LYP**. Il a trouvé que les clusters neutres  $As_2$ ,  $As_4$  et  $As_{14}$  et les clusters chargés  $As^{+3}$ ,  $As^{+5}$ ,  $As^{+7}$ ,  $As^{-2}$ ,  $As^{-5}$  et  $As^{-15}$  étaient les plus stables, comparés aux autres clusters de tailles différentes. Dans un autre travail, Guo [26] a mené une étude sur les géométries et les propriétés électroniques des clusters d'arsenic dopés à l'Aluminium  $AlAs_n$  ( $n = 1 - 15$ ) en utilisant les fonctionnelles hybrides **B3LYP** Il a trouvé que l'atome d'aluminium occupait une position périphérique dans la structure du cluster  $AlAs_n$  ( $n < 12$ ), mais à partir de  $n = 12$ , l'atome de Al préfère se situer dans le centre de la structure  $As_n$ . Il a aussi démontré que les clusters  $AlAs_n$  qui ont un nombre pair d'électrons de valence sont plus stables que ceux qui ont un nombre impair. Dans la même thématique de recherche, Yang et al [27] ont publié une étude sur les structures et les propriétés électroniques des clusters d'arsenic dopés au soufre, neutres et chargés, de taille allant de 1 à 7 atomes. Ils ont constaté que les structures de l'état fondamental des clusters  $As_nS$  sont obtenues par substitution de l'atome As par l'atome S dans les structures  $As_{n+1}$  correspondantes. Ils ont constaté aussi que les structures de plus basses énergies des clusters  $As_nS^+$  sont dérivées des structures de plus basses énergies des cations purs  $As^{+n}$ . D'après tous les travaux de recherches que nous avons citées précédemment, il apparaît clairement que les propriétés des clusters d'arsenic purs et dopés, varient considérablement en fonction de leurs tailles et diffèrent complètement des propriétés du massif. [28]

# **Chapitre 1**

## **Cadre théorique**

# Chapitre 1 : Cadre théorique

## 1 Formalisme fondamental

### 1.1 Equation de Schrödinger

En pratique les propriétés d'un matériau sont obtenues par la résolution des équations de la mécanique quantique.

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 [29] :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

Où :

- $\hat{H}$  L'opérateur Hamiltoniens 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  $\hat{H}$  s'écrit comme:

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

\*(En unité de masse atomique la masse d'électron (u.m.a) = la Masse de noyau = cte de Planck =  $m_{elec} = \hbar = 1$ ).

Les deux premiers termes de l'équation précédente, représentent les énergies cinétiques 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.

## 1.2 Approximations fondamentales

### Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [30] 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. Car les noyaux plus gros que les électrons d'environ 1800 fois. Dans cette approximation de Born-Oppenheimer l'opérateur Hamiltoniens  $H$  s'écrit comme suit :

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

Où  $H_e$  et  $H_N$  désignent les Hamiltoniens électroniques et nucléaires respectivement.

### Approximation de Bloch

L'approximation introduite par Bloch en 1928 [31], consiste à étudier une petite cellule dans un système qui est une maille unitaire à la place de tout le système Cette approximation permet de généraliser les résultats obtenus à partir du calcul d'une maille élémentaire.

### Approximation de Hartree

L'approximation introduite par Hartree [32] 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 génère 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

$\varphi_i(\vec{r}_i)$  :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi(\vec{r}_i) \quad (1.4)$$

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

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} -1/2 \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.5)$$

Avec :  $i=1\dots N_e$

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 :

$$\left[ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.6)$$

Où :

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

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

Et

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

$U_i(\vec{r})$  le potentiel extérieur des noyaux,  $V_H^i(\vec{r})$  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'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [33]. 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 [34] 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 être décrite sous la forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-



$$\text{électroniques : } \psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1)\psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots \dots \dots \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1)\psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots \dots \dots \psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \dots \\ \vdots \\ \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1)\psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

- $\vec{r}$  Variable d'espace d'un electron (i) avec  $i = 1 \dots N_e$
- $\vec{\sigma}$  Variable de spin d'un electron (i)

Définie 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 :

$$\left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.8)$$

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

$$V_x(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int dr' \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}) \quad (1.9)$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégrales-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 [35].

## 2-Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

Par définition, la DFT est une méthode de calcul quantique qui permet d'étudier la structure électronique à l'état stable, leur application est allant de quelques atomes à plusieurs centaines. [36]

La DFT est une reformulation du problème quantique d'un système d'électrons complexe. Elle permet de déterminer les propriétés physiques et chimiques propre à ce système. [37] Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et or de celle de Hartree-Fock [38].

### 2.1 Origine de la théorie DFT

Historiquement, les travaux sur le modèle de gaz de particules des physiciens de Thomas (1927), Fermi (1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissantes ont permis d'exprimer l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique. Le but des méthodes DFT est de d'exterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [39]. Cependant, l'importance de la DFT est révélée fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [40] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique

### 2.2 Les avantages :

Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et en science des matériaux.

\*D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.

\*Elle peut être appliquée a des systèmes aussi différents que les matériaux covalents, Ioniques, métalliques....

\*L'aspect mono électronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde.

Dans la théorie de la DFT, l'énergie c'est une fonction de la densité électronique  $\rho$  du système à l'etat fondamental.

### 2.3 Succès et limites de la DFT

La DFT est une théorie dont les usages en (physique et chimie) quantique sont énormément importants. Elle peut être employée pour décrire différents résultats expérimentaux ou pour

étude des propriétés difficilement mesurables par l'expérience. La DFT est aussi utilisée pour calculer des énergies des systèmes chimiques et physiques, donnant accès aux géométries, à leurs 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. Toutefois, la méthode DFT manifeste quelques failles, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [50].

### 3-Equation 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  $\rho_0$  [41]. Ils ont considéré un système fictif noté (s), constitué par n électrons non inter-agissantes. Le système de référence possède la même densité électronique que dans le système réel :

$$P_s(r) = \rho_0(r)$$

L'Hamiltoniens de système de cette référence est :

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

Et :

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

### 3-1Premier théorème de Hohenberg et Kohn

L'idée de base du théorème de Pierre Hohenberg et Walter Kohn énoncé en 1964, réside dans la détermination de l'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental, à partir de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(x, y, z)$ .

L'expression de l'Hamiltoniens électronique d'un système poly-électronique est :

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

$V(\vec{r}_i)$  est le potentiel exercé par le noyau sur l'électron (i), il est appelé potentiel externe sous forme suivante:

$$V(\vec{r}_i) = - \sum_k^N \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$$

$\rho_0(r)$  : la densité électronique déterminée par la dérivée du nombre des électrons sur chaque point ( $\vec{r}$ )

$$\rho(r) = \frac{dn}{d\vec{r}} \quad (1.10)$$

L'énergie totale peut s'écrire comme :

$$E_0[\rho_0] = V_{Ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.11)$$

Et

$$V_{Ne}[\rho_0] = \int \rho(r)v(r)dr \quad (1.12)$$

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

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0] \quad (1.13)$$

Et

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.14)$$

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

### 3-2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Il précise la fonctionnelle  $F[\rho_0]$ . c'est à dire qu'un théorème qui nous permette de calculer l'énergie fondamentale si notre densité est une densité de l'état fondamental de ce système traité permet d'appliqués le principe variationnel

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

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

$$E_0 \leq E[\rho(r)] \quad (1.15)$$

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

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

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.

\*Vraie densité : densité de système réel traité

### 4-APPROXIMATIONS DU TERME D'ÉCHANGE CORRÉLATION :

#### 4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Approximation de la densité locale [42] repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace direct et par conséquent les termes d'échange corrélation ( $x_c$ ) ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\vec{r})$ ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non-homogène comme étant localement homogène. Ainsi on va remplacer la fonctionnelle d'échange corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  par celle d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.16)$$

Le terme d'échange corrélation  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  représente la densité d'énergie(xc) pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . La fonctionnelle d'échange-corrélation  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est divisée en un premier terme relatif à l'échange et un second terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (1.17)$$

Avec

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}(3/\pi \rho(\vec{r}))^{-1/3} \quad (1.18)$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac. Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [43] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de l'énergie de corrélation du  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ . Ces valeurs ont t'ai ensuite interpolées Vosko, Wilk et Nusair (VWN)[44] et par Perdew et Zunger [45] pour aboutir à une forme analytique de cette énergie  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ . on veut dire que la LDA permet de le décrire seulement l'état fondamental des système électroniques mais pas leurs états excités.

## 4.2 Approximation du gradient généralise (GGA)

Approximation du gradient généralise (GGA : Generalized Gradient Approximations) [46-47] dans le but d'apporter une amélioration par rapport aux résultats de la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange-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  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ , et sous sa forme intégrale suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d\rho \quad (1.19)$$

$f[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de 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 Par (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW).

\*En pratique, Il existe plusieurs versions de la GGA sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [48] et Perdew, Burke et Ernzerhof qui sont importante [49].

## 5 Méthodes de la simulation

### 5.1 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 simplifier avec l'approximation de Born Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons. La solution possible pour simplifier le problème est d'essayer d'utiliser une base d'ondes planes, ce qui permet de mieux exploiter la symétrie translationnelle du cristal, de manière à 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 adopte le schéma suivant : chaque noyau et ses 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 ce noyau et les électrons de valence ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence [51]. Cette approximation permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre du fait qu'on réduit le nombre des électrons de notre système à traiter. 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 suggérée par Fermi en 1934. Hellmann proposa en 1935 un pseudo-potentiel pour le potassium de la forme : [52]

$$U^{Hell}(r) = -\frac{1}{r} + \frac{2.74}{r} e^{-1.16r} \quad (1.20)$$

L'évolution des pseudo-potentiels à partir des années cinquante (1950) est basée sur les travaux de Phillips et Kleinman. Pour mieux comprendre comment sont faits les pseudo-potentiels, nous allons étudier le pseudo-potentiel de Phillips et Kleinman [53] qui fait partie de la classe des potentiels empiriques.

## 5.2 Méthode de « Steepest descent »

D'un point de vue physique, la méthode de « steepest descente » est le premier programme élaboré pour la minimisation de l'énergie et peut effectuer une optimisation de la géométrie des systèmes à traites. Proposé par Wiberg [54], c'est une méthode de la plus grande pente [55]. Après avoir calculé l'énergie correspondant à une géométrie initiale, on déplace chaque atome individuellement selon ses trois coordonnées cartésiennes et l'on recalcule l'énergie après chaque déplacement [56], ce qui revient à calculer la dérivée première uniquement. Ensuite, on déplace tous les atomes sur une distance qui dépend de la dérivée percé ( $dE/dri$ ), et ainsi de suite. Cet algorithme suivra donc la direction dictée par les forces interatomiques dominantes [57]. Elle permet aussi de décroître rapidement la valeur de la fonction d'énergie, elle est généralement utilisée pour ajuster les liaisons interatomiques d'une structure initiale [59]. Comme il se révèle très efficace pour supprimer les faibles liaisons et certains problèmes stéréochimiques qui existent dans les coordonnées brutes d'un système ou modélisé, tout en perturbant très peu cette dernière [60].

**5.3 Méthode de gradient conjugué :** c'est une méthode de minimisation, fondée sur le même principe que la steepest descent (direction opposée au gradient d'énergie) [61], Cette méthode converge mieux que la précédente pour une surface d'énergie quadratique à  $3N$  variables [62]. Pour une surface d'énergie quadratique, il est nécessaire de déterminer la direction et le pas [63]. L'avantage apporté dans la méthode des gradients conjugués est de rendre chaque pas indépendant du précédent [64]. C'est une méthode Efficace mais couteuse en temps de calculs, l'intérêt de cet algorithme est d'éviter les fluctuations du résultat autour du minimum et d'accélérer ainsi sa convergence Il se révèle cependant moins efficace pour des structures qui présentent beaucoup de faible liaisons, telles que les structures moyennées sur la trajectoire d'une dynamique moléculaire. [65]



# **Chapitre 2 : le code de SIESTA**

## Chapitre 2 : Code de calcul SIESTA

### 1. Introduction

Plusieurs méthodes ont été appliquées pour déterminer les propriétés physiques des matériaux. D'après les études déjà réalisées, il est clair que la méthode de caractérisation a une influence sur les propriétés physiques telles que la structure cristalline, les longueurs de liaison interatomiques et les moments magnétiques. Les calculs *ab initio* approvisionnent un moyen intéressant pour la détermination des différentes propriétés physiques des matériaux. L'importance fondamentale de ces calculs se situe dans les résultats obtenus qui sont comparables avec la plupart des résultats expérimentaux. Sur la base de cette technique de calcul, plusieurs codes de calcul ont été mis en place pour établir des moyens de calcul sophistiqués, précis et faciles à employer.

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

### 2. Définition du code

Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms) est un code (programme) développé par Soler *et al*, en 2002. Il est utilisé spécialement pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Il s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de densité standard avec l'approximation de densité locale(LDA) ou de gradient généralisé(GGA).

Il utilise des pseudopotentiels à normes conservées et une base constituée d'orbitales atomiques numérisées sous forme de fichiers fdf (flexible data format).

### 3. Caractéristiques du code

Les principales caractéristiques du code SIESTA sont :

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

L'utilisation de ce programme nous permet de conclure aux résultats suivants :

- Les énergies totales et partielles.
- Les forces atomiques.
- Les tenseurs de contraintes.
- Les moments dipolaires électriques.
- Les populations des bandes et des orbitales dans les atomes (Mulliken).
  - La densité des électrons.
  - La relaxation géométrique pour les cellules fixes ou variables.
  - La dynamique moléculaire à température constante.

- La dynamique des cellules variables (Parrinello-Rahman).
- Les calculs de spins polarisés (colinéaires ou non).
- Les densités d'état local et sa projection orbitale.
- la structure de bandes.
- l'analyse des populations électroniques (par sites, par orbitales, etc.)

### 3.1. Exécution du code

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

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

#### 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 avec lequel ce fichier est écrit et qui a été développé par

Alberto Garcia et José M. Soler. Ce format lit les données dans n'importe quel ordre. Pour construire un fichier FDF il faut prendre en considération les règles suivantes :

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

### 3.2. Les descripteurs généraux de système

- **SystemLabel (chaîne)** : un seul mot qui se compose au maximum de 20 caractères sans espaces (les blancs). Il est utilisé pour donner des noms aux fichiers de sortie. Valeur par défaut : siesta.
- **NumberOfSpecies** : C'est un nombre entier d'espèces atomiques présentes dans la simulation avec leurs ensembles de base et pseudo-potentiels. Valeur par défaut : il n'existe pas une valeur par défaut et on doit introduire cette variable.
- **NumberOfAtoms** : c'est un nombre entier d'espèces atomiques (atomes) présentes dans la simulation. Valeur par défaut : il n'existe pas une valeur par défaut et on doit introduire cette variable.
- **ChemicalSpeciesLabel** : c'est un bloc de data qui spécifie les différentes espèces, il convoque un nombre pour identification. Dans le code SIESTA, les différents atomes sont reconnus par leurs numéros atomiques correspondants.
- **Atomic Mass** : C'est un bloc data qui nous permet d'introduire à chaque espèce chimique sa masse atomique. On suppose une masse normale correspondante au numéro atomique, si on ne trouve pas l'index des espèces dans le bloc. Si on n'a pas introduit ce dernier, le programme choisi pour chaque espèce une masse atomique naturelle. Toutes les espèces se caractérisent

par une ligne, qui contient deux nombres (entier et réel), le premier indique le numéro d'espèce et le deuxième indique la masse atomique.

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

#### 4. Paramètres utilisées dans la méthode de calcul

Tous les calculs que nous avons réalisés sur les clusters d'arsenic purs  $As_{n+1}$  et dopés  $Xis$  ( $n=1$  à  $15$ ), sont effectués en utilisant le même programme SIESTA. Pour avoir plus de précisions dans nos calculs, nous avons utilisés la base double  $\zeta$  pour les atomes As et la base double  $\zeta$  polarisée pour les atomes V, Mn. Cette dernière inclut des corrections relativistes, donnant ainsi une description plus précise du système et une bonne précision dans les calculs. L'approximation du gradient généralisé (GGA) de la fonctionnelle de la densité a été appliquée dans la DFT avec le terme d'échange et corrélation paramétrées par Perdew et Zinger [50], et Perdew, Burke et Ernserhof (PBE) [51].

Dans la relaxation structurale, en utilisant une méthode du gradient conjugué, et durant la simulation dynamique, les forces de Hellmann-Feynman appliquées sur les atomes sont évaluées à chaque cycle d'optimisation, c'est-à-dire à chaque étape de dynamique moléculaire. Le critère de convergence est atteint lorsque le maximum des forces interatomiques est inférieur à  $10^{-2} \text{eV}/\text{Å}$ .

Nous avons aussi utilisé la GGA dans le calcul des énergies de liaisons pour chaque cluster, cette dernière donne plus de précisions que la LDA. La densité de charge a été calculée dans une grille de l'espace réel avec une énergie de coupure de 150 Ry. Afin d'éviter les interactions entre les clusters, notre système est modélisé par une grande super cellule cubique avec un paramètre de maille de  $40 \text{ Å}$ , incluant su-somment d'espace entre les clusters voisins et les conditions aux limites périodiques sont imposées. Dans le processus d'optimisation de la géométrie des clusters  $XAs_n$ , beaucoup de structures initiales unidimensionnelles, bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D) ont été prises en compte pour chaque taille. Nous avons d'abord relaxé différents isomères possibles des clusters neutres, puis les structures les plus stables ont été prises en compte dans les configuration des clusters chargés. Après la relaxation de ces derniers, nous avons fait une comparaison des différentes propriétés physiques des clusters

neutres et chargés. Nous avons aussi testé plusieurs multiplicités de spin (les valeurs de spin total) pour chaque structure.

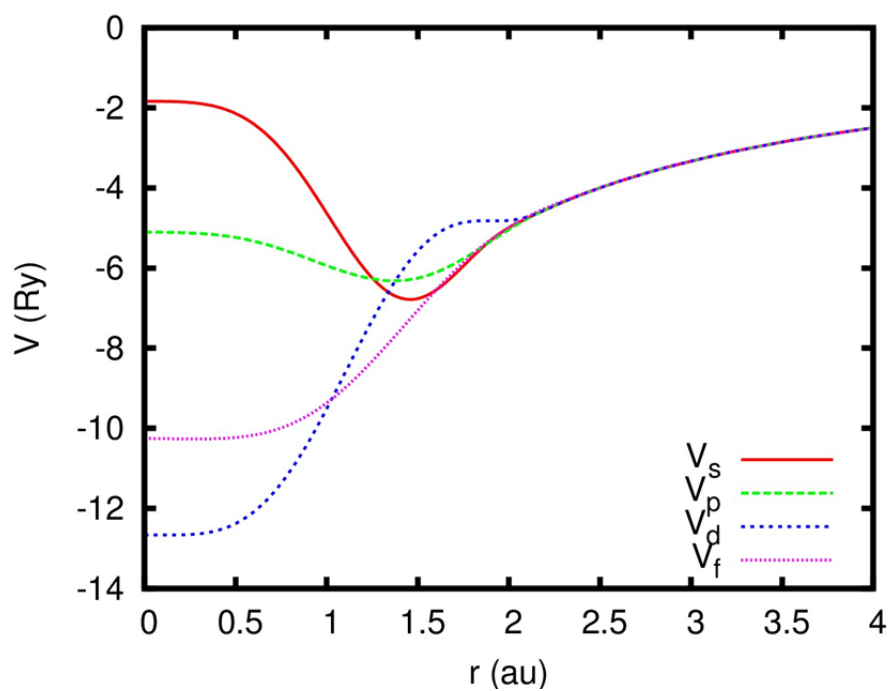


Figure 2 : Le pseudo potentiel de l'atome de l'Arsenic dessiner par le programme de SIESTA.

# **Chapitre 3 : Résultats et discussions**





## 2. Description des structures d'Arsenic pur :

### Cluster As<sub>2</sub>

Le cluster As<sub>2</sub> a une forme linéaire. La distance entre les deux atomes est de l'ordre de 2.450 Å et l'énergie de liaison est de 1,778 eV/atome. Il appartient au groupe de symétrie C<sub>2v</sub>.

### Cluster As<sub>3</sub>

Est un triangle équilatéral de côté égal à 2.546 Å. La largeur du gap HOMO-LUMO est de 3,896 eV et l'énergie de liaison est de 2,208 eV/atome. La dureté chimique  $\eta=8,531$  eV, Le groupe de symétrie de cette structure est T<sub>d</sub>.

### Cluster As<sub>4</sub>

Le cluster As<sub>4</sub> est une pyramide à base triangulaire de côté égal à 2.577 Å, d'énergie de liaison de 2,091 eV/atome et de gap HOMO-LUMO de largeur 1,847 eV. Cette structure appartient au groupe de symétrie C<sub>2v</sub>.

### Cluster As<sub>5</sub>

Le cluster As<sub>5</sub> est composé d'une pyramide de base triangulaire et un atome qui forme un triangle avec 2 atomes de base. La longueur et l'énergie de liaison sont respectivement de 2.548 Å et 2,239 eV/atome. Le moment magnétique orbitale  $\mu= 0,000$   $\mu_B$  et sa largeur de gap HOMO-LUMO est de 1,847 eV, la valeur de dureté chimique est  $\eta =6,260$  eV. Cette forme appartient au groupe de symétrie C<sub>2v</sub>.

### Cluster As<sub>6</sub>

La structure la plus stable parmi les isomères à 6 atomes est un pentagone avec un atome situé perpendiculairement à la surface. Son énergie de liaison est de 2,281 eV/atome. La distance moyenne entre les atomes est de 2.783 Å. La dureté chimique  $\eta=5,171$  eV. Cette structure appartient au groupe de symétrie C<sub>2v</sub>.

### Cluster As<sub>7</sub>

Le cluster As<sub>7</sub> est composé de deux triangles légèrement décalés sur une base rectangulaire, les sommets partagent un atome. L'énergie de cohésion est de 2,276 eV/atome et la largeur du gap est de 2,177 eV. La valeur de potentiel d'ionisation vertical VIP=7,739 eV. Il appartient au groupe de symétrie D<sub>2h</sub>.

### Cluster As<sub>8</sub>

Le cluster le plus stable est composé de deux pyramides régulières de base triangulaires reliées par les deux sommets. La structure a une énergie de liaison de 2,347 eV/atome et un gap HOMO-LUMO de 1,176 eV, le potentiel d'ionisation vertical VIP=2,909 eV et l'affinité électronique verticale VEA =7,794 eV. Elle appartient au groupe de symétrie C<sub>s</sub>.

### **Cluster As<sub>9</sub>**

La forme la plus stable de As<sub>9</sub> est une combinaison de deux prisme qui partage une base rectangle avec un autre atome perpendiculaire sur l'une des faces du prisme. Cette structure a une énergie de cohésion de 2,326 eV/atome et un gap HOMO-LUMO de 1,339 eV. Elle appartient au groupe de symétrie D<sub>5h</sub>.

### **Cluster As<sub>10</sub>**

L'isomère le plus stable est composé d'une base formée par un pentagone. L'énergie de liaison est de 2,368 eV/atome et la largeur du gap HOMO-LUMO est de 0,521 eV. Le potentiel d'ionisation vertical VIP=3,027 eV, l'affinité électronique verticale VEA=7,527 eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu = 1,000 \mu_B$ . Cette structure appartient au groupe de symétrie C<sub>2v</sub>.

### **Cluster As<sub>11</sub>**

La forme la plus stable de As<sub>11</sub> est une combinaison de cube un peu déformé et trois autres atomes situés en dessus de la forme qui forme un pentagone. Cette structure a une énergie de cohésion de 2,433 eV/atome et un gap HOMO-LUMO de 1,883 eV. La valeur de sa dureté chimique est  $\eta = 5,699$  eV. Elle appartient au groupe de symétrie C<sub>2v</sub>.

### **Cluster As<sub>12</sub>**

L'isomère le plus stable est une structure compacte formée par quatre pentagones. L'énergie de liaison est de 2,424 eV/atome et la largeur du gap HOMO-LUMO est de 1,109 eV. Le potentiel d'ionisation vertical VIP=3,005 eV, le moment magnétique orbitale  $\mu = 1,000 \mu_B$  et l'affinité électronique verticale VEA=7,234 eV, la valeur de sa dureté chimique  $\eta = 4,229$  eV. Cette structure appartient au groupe de symétrie C<sub>1</sub>.

### **Cluster As<sub>13</sub>**

L'isomère le plus stable est une structure non régulière pentagonale. L'énergie de liaison est de 2,429 eV/atome et la largeur du gap HOMO-LUMO est de 1,959 eV. Le potentiel d'ionisation vertical VIP=2,225 eV, l'affinité électronique verticale VEA=7,580 eV. La valeur de sa dureté chimique  $\eta = 5,355$  eV. Cette structure appartient au groupe de symétrie C<sub>2v</sub>.

### **Cluster As<sub>14</sub>**

Le cluster As<sub>14</sub> est une combinaison de structure de deux pyramides juxtaposées partagent deux atomes. L'énergie de cohésion est de 2,386 eV/atome et la largeur du gap est de 0,162 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical VIP=7,297 eV, le moment magnétique orbitale  $\mu = 0,977 \mu_B$ . Il appartient au groupe de symétrie C<sub>2v</sub>.

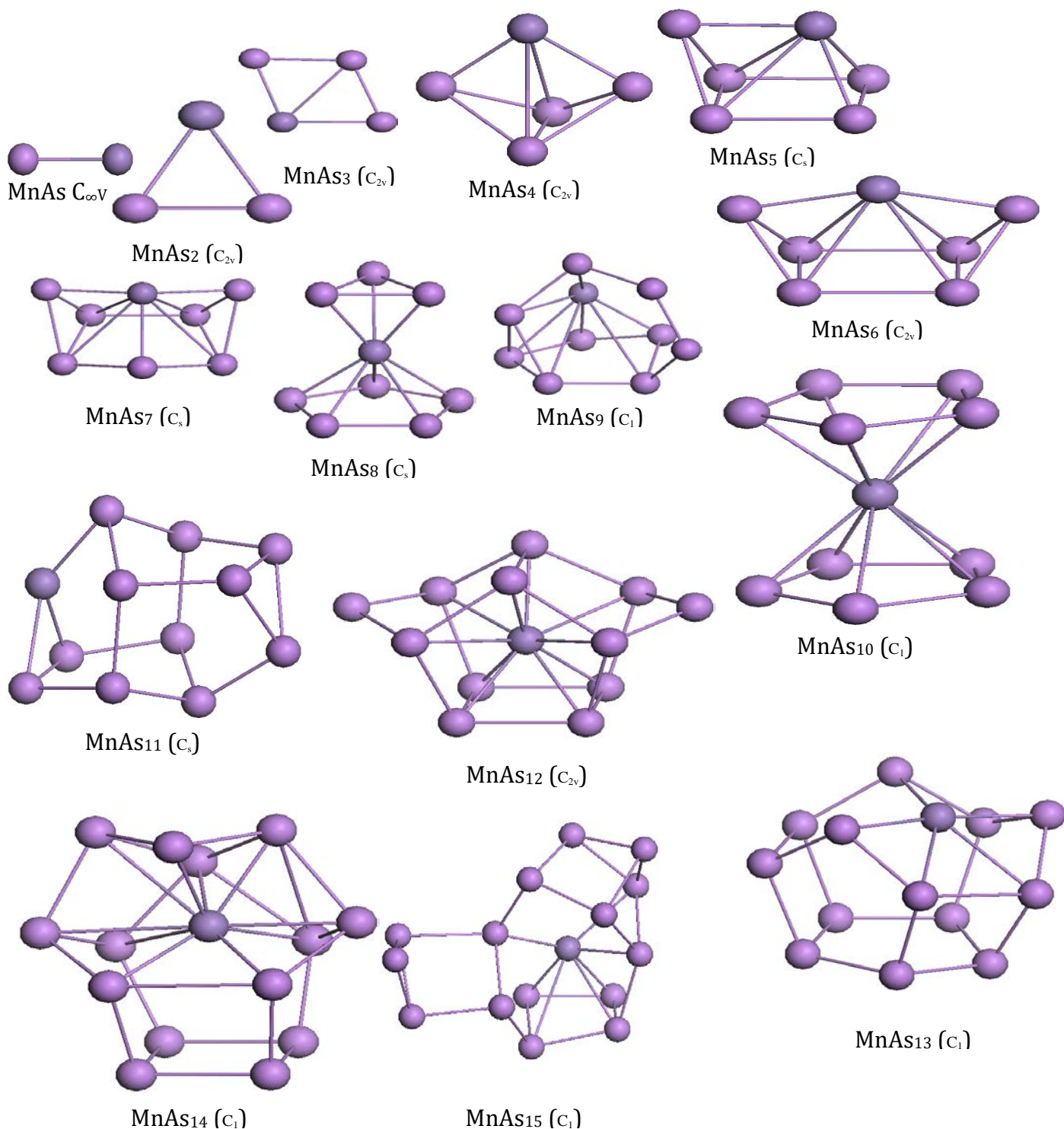
### Cluster As<sub>15</sub>

Le cluster le plus stable est composé de deux structures pentagonales. L'énergie de liaison est de 2,431 eV/atome et un gap HOMO-LUMO de 1,561 eV. Le potentiel d'ionisation vertical VIP=7,286 eV, l'affinité électronique verticale VEA=2,278 eV. Elle appartient au groupe de symétrie D<sub>2h</sub>.

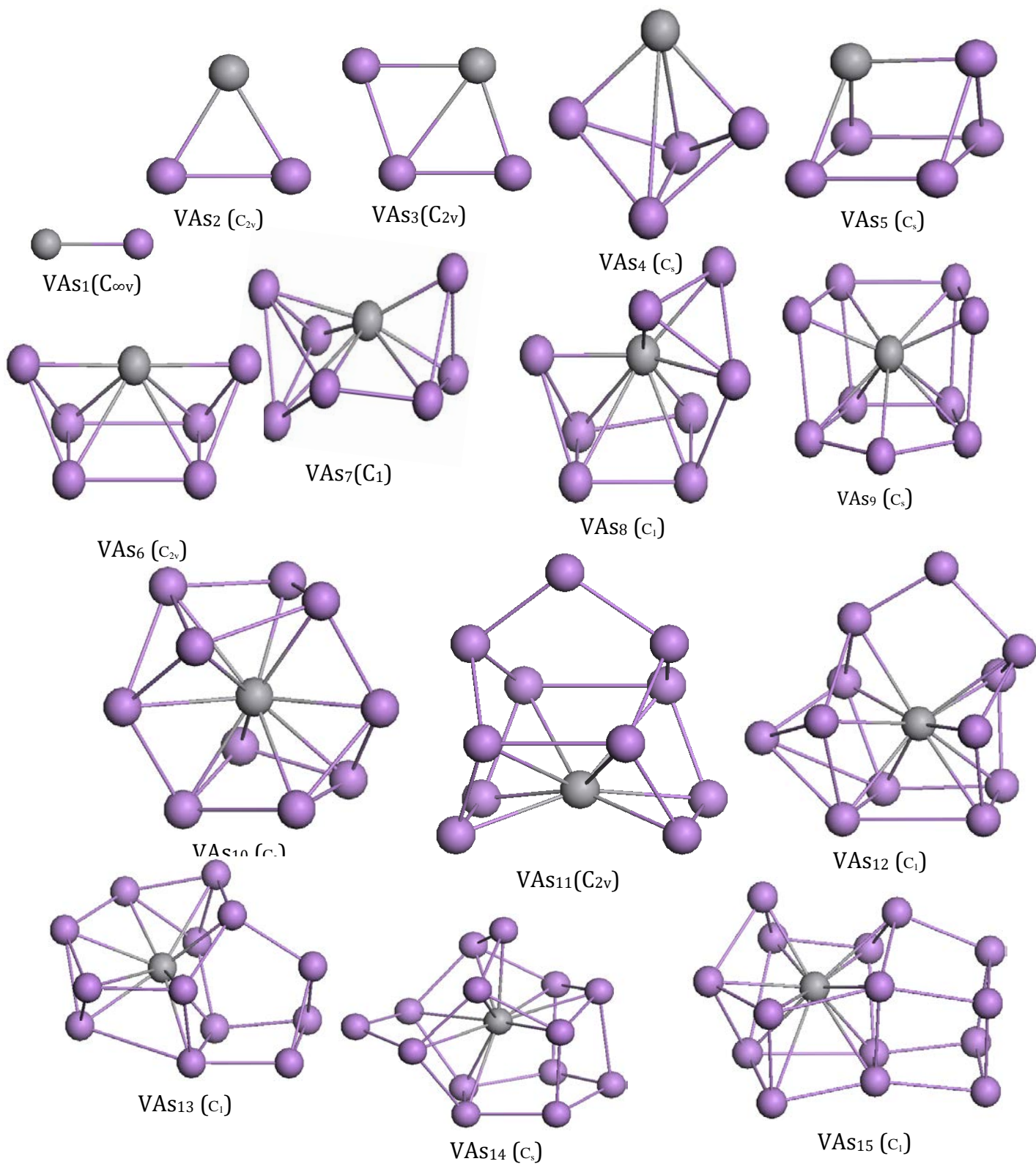
Taille (n)	Symétrie	E <sub>b</sub> (eV)	E (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	μ (μb)
1	D <sub>∞h</sub>	1,765	2,999	9,892	0,307	9,585	0,000
2	C <sub>2v</sub>	1,778	0,590	7,563	1,439	6,124	1,000
3	T <sub>d</sub>	2,208	3,896	8,912	0,381	8,531	0,000
4	C <sub>2v</sub>	2,091	1,847	7,472	1,570	5,902	1,000
5	C <sub>2v</sub>	2,239	1,417	7,982	1,722	6,260	0,000
6	C <sub>2v</sub>	2,281	1,228	7,729	2,558	5,171	1,000
7	D <sub>2h</sub>	2,276	2,177	7,739	1,365	6,374	0,000
8	C <sub>s</sub>	2,347	1,176	7,794	2,909	4,885	1,000
9	D <sub>5h</sub>	2,326	1,339	7,473	2,198	5,275	0,000
10	C <sub>2v</sub>	2,368	0,521	7,527	3,027	4,500	1,000
11	C <sub>2v</sub>	2,433	1,883	7,371	1,672	5,699	0,000
12	C <sub>1</sub>	2,424	1,109	7,234	3,005	4,229	1,000
13	C <sub>2v</sub>	2,429	1,959	7,580	2,225	5,355	0,000
14	D <sub>5h</sub>	2,386	0,162	7,297	3,663	3,634	0,977
15	D <sub>2h</sub>	2,431	1,561	7,286	2,278	5,008	0,000

**Tableau 4 :** Le groupe de symétrie, l'énergie de liaison E<sub>b</sub> (eV/atoms), HOMO-LUMO gap ΔE (eV), le potentiel d'ionisation vertical VIP (eV), l'affinité électronique verticale VEA (eV) et la dureté chimique η (eV), le moment magnétique orbitale μ (μb) pour les structures des clusters d'arsenic pur As<sub>n+1</sub>

**3. Présentation des clusters d'arsenic dopés :** Les figures 4 et 5 représentent les structures de plus basse énergie (les plus stables)



**Figure 4 :** Les structures de plus basse énergie des clusters d'Arsenic dopé MnAs (n=1-15)



**Figure 5** : Les structures de plus basse énergie des clusters d'Arsenic dopé avec le Vanadium VAs (n=1-15)

Les figures 4 et 5 représentent les structures de plus basse énergie (les plus stables) des clusters d'arsenic dopé avec le manganèse et le vanadium.

#### 4. Description des structures d'Arsenic dopé

##### Cluster $XAs_{n=1}$

- ✓ Le cluster de  $MnAs$  a une forme linéaire. La distance entre les deux atomes est de l'ordre de 2.450 Å et l'énergie de liaison est de 0,437 eV/atome. Il appartient au groupe de symétrie  $C_{\infty v}$ .
- ✓ Le cluster  $VAs$  est de forme linéaire. L'énergie de liaison est de 1,050 eV/atome. Il appartient au groupe de symétrie  $C_{\infty v}$ .

##### Cluster $XAs_{n=2}$

- ✓ Le cluster de  $MnAs_2$  a la forme d'un triangle équilatéral de côté égal à 2.546 Å. La largeur du gap HOMO-LUMO est de 2,401 eV et l'énergie de liaison est de 1,474 eV/atome. La dureté chimique  $\eta=5,696$  eV. Le groupe de symétrie de cette structure est  $C_{2v}$ .
- ✓ Le cluster de  $VAs_2$  a une forme d'un triangle équilatéral. Le moment magnétique orbitale  $\mu=3,000$   $\mu_B$  et sa largeur de gap HOMO-LUMO est de 1,847 eV, la valeur de dureté chimique est  $\eta = 5,700$  eV, l'énergie de liaison est de 1,827 eV/atome. Cette forme appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ .

##### Cluster $XAs_{n=3}$

- ✓ Le cluster de  $MnAs_3$  a la forme d'un losange de côté égal à 2.546 Å. La largeur du gap HOMO-LUMO est de 0,383 eV et l'énergie de liaison de 1,824 eV/atome. La dureté chimique  $\eta= 4,000$  eV. Le groupe de symétrie de cette structure est  $C_{2v}$ .
- ✓ Le cluster de  $VAs_3$  a la forme d'un losange. Le moment magnétique orbitale  $\mu=2,000$   $\mu_B$  et sa largeur de gap HOMO-LUMO est de 0,717 eV, la valeur de dureté chimique est  $\eta=5,768$  eV, l'énergie de liaison est de 2,179 eV/atome. Cette forme appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ .

##### Cluster $XAs_{n=4}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_4$  a une forme bipyramidale de base triangulaire. La longueur et l'énergie de liaison sont respectivement de 2.548 Å et 2,090 eV/atome. Le moment

magnétique orbitale  $\mu = 5,000 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO de 1,687 eV, la valeur de dureté chimique est  $\eta = 6,456$  eV. Cette forme appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ .

- ✓ Le cluster  $VAs_4$  a une forme bipyramidale de base triangulaire, l'énergie de liaison est de 2,283 eV/atome et est supérieur à celle de cluster  $MnAs_4$ . La valeur de l'affinité électronique verticale VEA=1,163 eV, et la dureté chimique  $\eta = 5,666$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu = 3,000 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 0,814 eV. Cette forme appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .

#### Cluster $XAs_{n=5}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_5$  a la forme d'un prisme un peu déformé, son énergie de liaison est de 2.161 eV/atome. La distance moyenne entre les atomes est de 2.783 Å. La dureté chimique  $\eta = 4.000$  eV. Cette structure appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_5$  a la forme d'un prisme légèrement déformé, l'énergie de liaison est de 2.353 eV/atome, supérieur au cluster  $MnAs_5$ . La valeur de l'affinité électronique verticale VEA est de 1.802 eV, et la dureté chimique  $\eta = 5.339$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu = 2.000 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 0.547 eV, le potentiel d'ionisation vertical VIP est de 7.141 eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .

#### Cluster $XAs_{n=6}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_6$  est composé de deux pentagones qui partagent 3 atomes forment une base carrée. L'énergie de cohésion est 2.273 eV/atome et la largeur du gap est 2.519 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical VIP est 7.886 eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_6$  composé de deux pentagones qui forment une base carrée. L'énergie de liaison est de 2.415 eV/atome. La valeur de l'affinité électronique verticale VEA est 1.979 eV, et la dureté chimique  $\eta = 5.232$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu = 3.000 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 0.907 eV, le potentiel d'ionisation vertical VIP=7.211 eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ .

#### Cluster $XAs_{n=7}$



- ✓ Le cluster  $MnAs_7$  a la structure d'une pyramide pentagonale irrégulière. L'énergie de cohésion est de 2,311 eV/atome et la largeur du gap est de 1,254 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7,252$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_7$  a une forme bipyramidale légèrement décalé partagent un atome, l'une d'une base triangulaire et l'autre d'une base rectangulaire, l'énergie de liaison est de 2,444 eV/atome, supérieur au cluster  $MnAs_7$ . La valeur de l'affinité électronique verticale  $VEA=2,643$  eV, et la dureté chimique  $\eta=4,590$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu= 2,000 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 0,599 eV, le potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7,233$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .

#### Cluster $XAs_{n=8}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_8$  est composé de deux pyramides, une de base pentagonale et l'autre de base triangulaire qui partagent un sommet. L'énergie de cohésion est de 2.350 eV/atome et la largeur du gap est de 1.295 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7.492$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_8$  est une structure empilé non régulière d'énergie de liaison 2,501 eV/atome. La valeur de l'affinité électronique verticale  $VEA=2,281$  eV, et sa dureté chimique  $\eta=4,852$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu= 1,000 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 0,897eV, le potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7,133$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .

#### Cluster $XAs_{n=9}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_9$  a une forme sphérique. L'énergie de cohésion est de 2,334 eV/atome et la largeur du gap est de 1,299 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7,250$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_9$  a une forme cubique centré. L'énergie de liaison est de 2,549 eV/atome. La valeur de l'affinité électronique verticale  $VEA=2,381$  eV, et la dureté chimique  $\eta=4,894$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu=2,000 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 1,042eV, le potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7,275$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .

#### Cluster $XAs_{n=10}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_{10}$  est composé de deux pyramides de base pentagonale qui partagent un atome situé sur le sommet. L'énergie de cohésion est de 2.363 eV/atome et la largeur du gap est de 1.344 eV. La valeur de potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7.524$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_{10}$  a une structure hexagonale déformée avec un atome de V encapsulé. L'énergie de liaison est de 2.552 eV/atome. La valeur de l'affinité électronique verticale  $VEA=2.325$  eV, et la dureté chimique  $\eta=4,696$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu=1,000$   $\mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 0,981 eV, le potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7.021$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_2$ .

#### Cluster $XAs_{n=11}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_{11}$  a une structure non régulière composée par des facettes pentagonales. L'énergie de cohésion est 2.432 eV/atome et la largeur du gap est de 1.157 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7.338$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_{11}$  a une structure compacte non régulière. L'énergie de liaison est 2.513 eV/atome, la valeur de l'affinité électronique verticale  $VEA=3.183$  eV, et sa dureté chimique  $\eta = 3.834$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu=3.969$   $\mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 0.282 eV, le potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7.017$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ .

#### Cluster $XAs_{n=12}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_{12}$  est un prisme tétragone. L'énergie de cohésion est de 2.377 eV/atome et la largeur du gap est de 0.975 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical est  $VIP=7.338$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_{12}$  a une structure compacte déformée avec un atome de vanadium au centre. L'énergie de liaison est 2.548 eV/atome, la valeur de l'affinité électronique verticale est  $VEA=2.537$  eV, et sa dureté chimique  $\eta=4.479$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu=1.000$   $\mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 1.026 eV, le potentiel d'ionisation vertical  $VIP=7.016$  eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .

#### Cluster $XAs_{n=13}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_{13}$  a une structure sphérique non régulière avec un atome de manganèse à la périphérie. L'énergie de cohésion est de 2.451 eV/atome et la

largeur du gap est de 1.220 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical VIP=7.319 eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .

- ✓ Le cluster  $VAs_{13}$  a une structure sphérique non régulière avec un atome de vanadium encapsulé. L'énergie de liaison est de 2.539 eV/atome. La valeur de l'affinité électronique verticale est VEA=2.815 eV, et la dureté chimique  $\eta=3,856$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu=3,999 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 0.704 eV, le potentiel d'ionisation vertical VIP=6.671 eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .

#### Cluster $XAs_{n=14}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_{14}$  est une structure bipyramidale bi capé. L'énergie de cohésion est de 2.366 eV/atome et la largeur du gap est de 0.611 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical est VIP=6.995 eV, Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_{14}$  a une structure dodecahedral avec un atome de vanadium centré. L'énergie de liaison est de 2.497 eV/atome. La valeur de l'affinité électronique verticale est VEA=2.583 eV, et sa dureté chimique  $\eta=4.041$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu= 3,000 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO de 0.662 eV, le potentiel d'ionisation vertical VIP=6.624 eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .

#### Cluster $XAs_{n=15}$

- ✓ Le cluster  $MnAs_{15}$  est une structure non régulière étirée. L'énergie de cohésion est de 2.345 eV/atome et la largeur du gap est de 0.900 eV. La valeur du potentiel d'ionisation vertical est VIP=6.770 eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .
- ✓ Le cluster  $VAs_{15}$  est une structure empilé déformé avec un atome de vanadium au centre, l'énergie de liaison est 2.517 eV/atome. La valeur de l'affinité électronique verticale est VEA=2.508 eV, et la dureté chimique  $\eta=4.277$  eV. Le moment magnétique orbitale  $\mu=2,000 \mu_B$  et sa largeur de gap HUMO-LUMO est de 0.932 eV, le potentiel d'ionisation vertical VIP=6.785 eV. Il appartient au groupe de symétrie  $C_1$ .

Taille (n)	Symétrie	$E_b$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	$\eta$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ )
1	$C_{\infty v}$	0,437	0,694	6,774	1,013	5,761	6,000
2	$C_{2v}$	1,474	2,401	6,708	1,012	5,696	4,999
3	$C_{2v}$	1,824	0,383	7,161	1,866	5,295	4,000
4	$C_{2v}$	2,090	1,687	7,112	0,656	6,456	5,000
5	$C_s$	2,161	1,252	7,465	1,657	5,808	4,000
6	$C_{2v}$	2,273	2,519	7,886	0,985	6,901	5,000
7	$C_s$	2,311	1,254	7,252	2,210	5,042	5,000
8	$C_s$	2,350	1,295	7,492	2,089	5,403	4,000
9	$C_1$	2,334	1,299	7,250	2,318	4,932	4,000
10	$C_1$	2,363	1,344	7,524	2,692	4,832	5,000
11	$C_s$	2,432	1,157	7,338	2,652	4,686	4,000
12	$C_{2v}$	2,377	0,975	6,815	2,516	4,299	-4,999
13	$C_1$	2,451	1,220	7,319	2,585	4,734	4,000
14	$C_1$	2,366	0,611	6,995	2,943	4,052	-3,000
15	$C_1$	2,345	0,900	6,770	2,597	4,173	4,000

**Tableau 5 :** le groupe de symétrie, l'énergie de liaison  $E_b$  (eV/atoms), HOMO-LUMO gap  $\Delta E$  (eV), potentiel d'ionisation vertical VIP (eV), affinité électronique verticale VEA (eV) et dureté chimique  $\eta$  (eV), moment magnétique orbitale  $\mu$  ( $\mu_B$ ) pour les structures des clusters d'Arsenic dopé **MnAs<sub>n</sub>**

Taille (n)	Symétrie	$E_b$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	$\eta$ (eV)	$\mu$ ( $\mu b$ )
1	$C_{\infty v}$	1,050	0,073	7,214	0,917	6,297	2,000
2	$C_{2v}$	1,827	0,459	6,629	0,929	5,700	3,000
3	$C_{2v}$	2,179	0,717	7,329	1,561	5,768	2,000
4	$C_s$	2,283	0,814	6,829	1,163	5,666	3,000
5	$C_s$	2,353	0,547	7,141	1,802	5,339	2,000
6	$C_{2v}$	2,415	0,907	7,211	1,979	5,232	3,000
7	$C_1$	2,444	0,599	7,233	2,643	4,590	2,000
8	$C_1$	2,501	0,897	7,133	2,281	4,852	1,000
9	$C_s$	2,549	1,042	7,275	2,381	4,894	2,000
10	$C_2$	2,552	0,981	7,021	2,325	4,696	1,000
11	$C_{2v}$	2,513	0,282	7,017	3,183	3,834	3,969
12	$C_1$	2,548	1,026	7,016	2,537	4,479	1,000
13	$C_1$	2,539	0,704	6,671	2,815	3,856	3,999
14	$C_s$	2,497	0,662	6,624	2,583	4,041	3,000
15	$C_1$	2,517	0,932	6,785	2,508	4,277	2,000

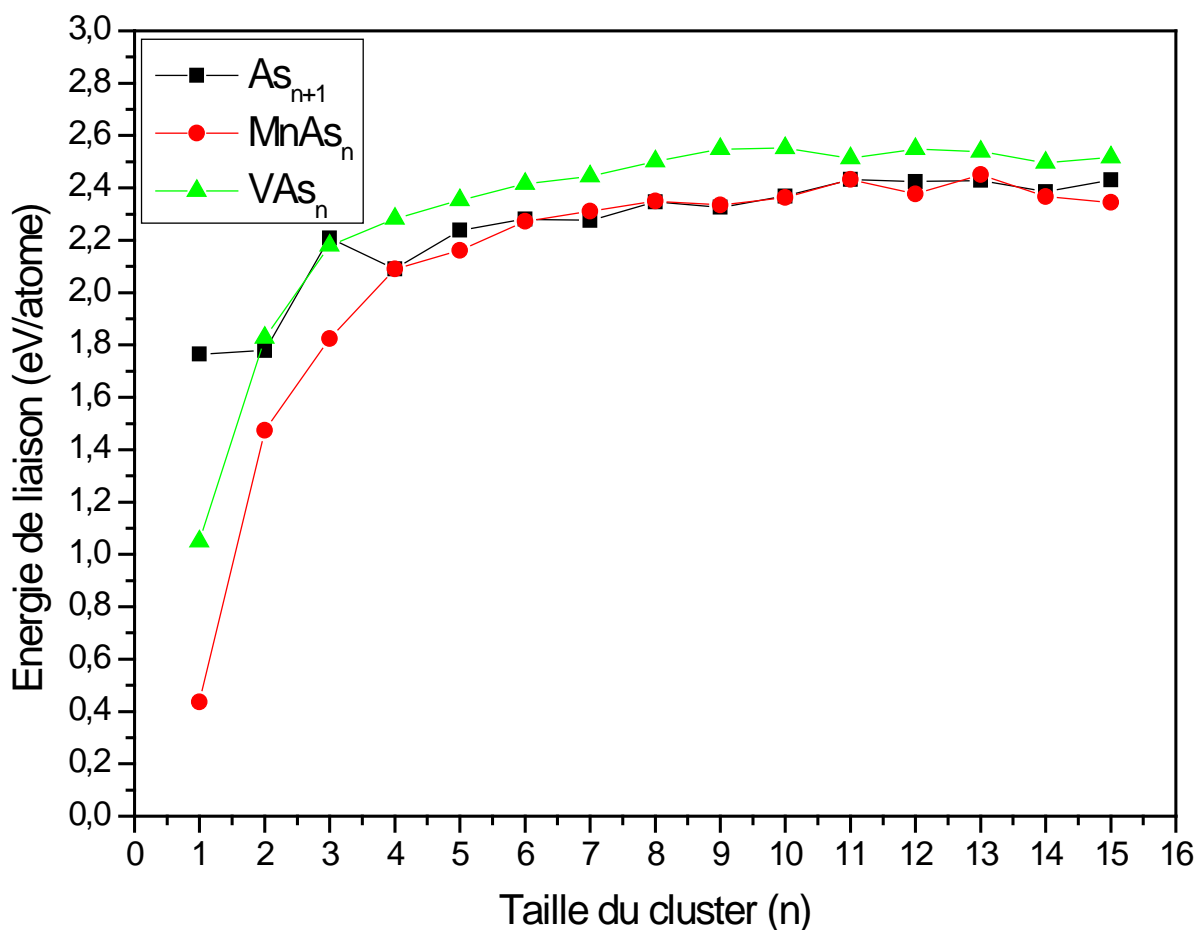
**Tableau 6 :** Le groupe de symétrie, l'énergie de liaison  $E_b$  (eV/atoms), HOMO-LUMO gap  $\Delta E$  (eV), potentiel d'ionisation vertical VIP (eV), Affinité électronique verticale VEA (eV) et dureté chimique  $\eta$  (eV), moment magnétique orbitale  $\mu$  ( $\mu b$ ) pour les structures des clusters d'arsenic pure  $VAs_n$

## Remarque

Dans les tableaux 6 et 7, on présente les structures les plus stables parmi les clusters d'arsenic dopé par les atomes de manganèse (Mn) et le vanadium (V). Celles-ci sont sélectionnées sur la base de l'énergie de liaison la plus grande en valeur absolue.

## B- Etude des propriétés électroniques des clusters d'arsenic pur et dopé :

### 1. L'énergie de cohésion :



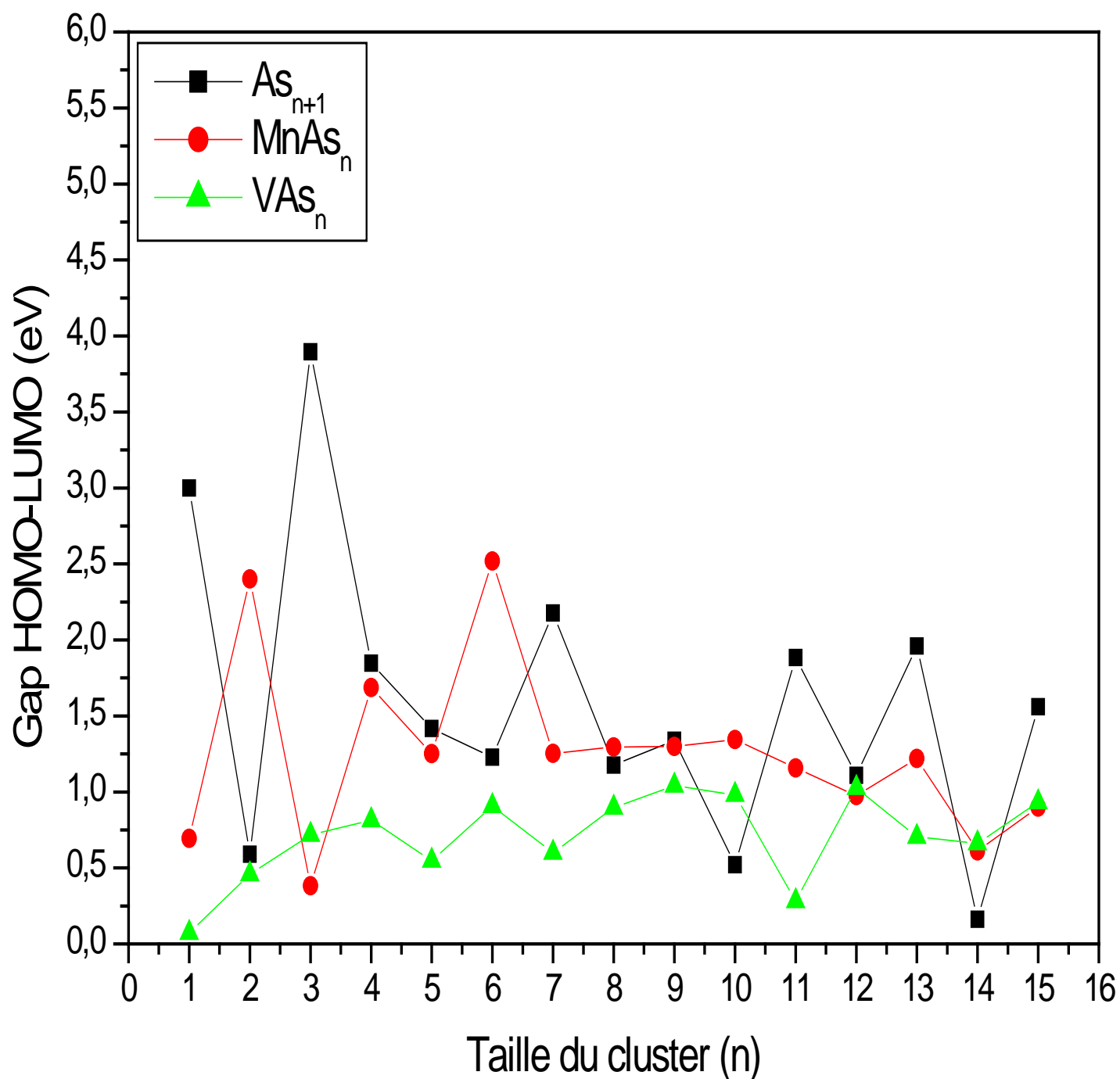
**Figure 6 :** Energie de cohésion par atome des clusters d'arsenic pur ( $As_{n+1}$ ), et dopé ( $MnAs_n$ ) et ( $VAs_n$ ) En fonction de la taille (n)

L'énergie de cohésion par atome des clusters  $XAs_n$  est définie comme :

$$E_b(XAs_n) = (n E(As) + E(X) - E(XAs_n)) / (n+1) \quad (3.41)$$

Où :  $E(As)$  : l'énergie totale de l'atome d'As libre,  $E(X)$  : l'énergie totale de l'atome de dopage Libres  $X=V, Mn$ , et  $E(XAs_n)$  : l'énergie totale du cluster d'arsenic dopé  $XAs_n$ . Les énergies de cohésion calculées pour tous les clusters sont données dans les tableaux (5-6) et leur évolution avec la taille du cluster ( $n$ ) est représentée sur la figure (6) pour les meilleurs isomères de chaque système à évaluer. Comme prévu, l'énergie de cohésion augmente généralement avec l'augmentation de la taille, ce qui signifie que ces clusters peuvent gagner de l'énergie pendant le processus de croissance. Ceci est probablement associé à l'augmentation du nombre moyen de voisins par atome. L'énergie de cohésion par atome de tous les systèmes dopés (dopé manganèse(Mn) ; dopé vanadium (V)) augmente rapidement de  $n=1$  à 6, puis une croissance lente et non monotone est observée. L'atome de dopage V augmente la stabilité de la structure  $VAs_n$  correspondante à partir de  $n=3$ , c'est-à-dire lorsque les clusters  $VAs_n$  adoptent des structures en forme de cage avec l'atome de l'Arsenic As fortement coordonné à la position centrale. En revanche, les énergies de cohésion de  $MnAs_n$  et  $As_n$  sont toujours inférieures à celles des clusters d'Arsenic dopé au Vanadium et les clusters  $MnAs$  et  $As_n$  sont moins stables que les clusters dopés par le vanadium (V). Ce comportement peut être dû à la nature de la liaison impliquant des espèces Mn et V. L'arsenic présente un caractère covalent plus fort que Mn et V et possède une plus grande capacité à former des liaisons chimiques. Pour les clusters dopés au Manganèse, on observe une valeur prononcée de l'énergie de cohésion à  $n=10$  et 12 dans laquelle le Mn est encapsulé dans une cage  $As_n$  quasi-parfaite. Ce comportement est dû à l'absorption des liaisons pendantes de la cage de l'Arsenic par l'atome de vanadium dopé situé dans une position centrale. Les énergies de cohésion par atome pour  $MnAs_{10}$  et  $MnAs_{12}$  sont respectivement de 2.363 et 2.377 eV. Elles sont un peu similaires aux énergies de cohésion de 2,431 eV calculées pour les structures en forme de cage  $As_{10-15}$ . Pour  $MnAs_n$  et  $VAs_n$ , la plus grande valeur est obtenue à  $n=15$ , avec 2,345 et 2,517 eV/atome respectivement, et correspond à une géométrie creuse où l'atome de métal est inséré dans la structure d'arsenic sans avoir une position particulière.

## 2. Gap HOMO-LUMO :



**Figure 7** : Gap HOMO-LUMO des clusters  $As_{n+1}$ ,  $MnAs_n$  et  $VAs_n$  en fonction de la taille (n).



Un autre paramètre physique très important qui influence sur les propriétés d'un cluster donné est la valeur de son gap HOMO-LUMO. Il est défini par la différence entre le plus haut niveau occupé et le plus bas niveau non occupé. Il est bien connu dans la physique que 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 moléculaires augmente et conduit à une augmentation de l'énergie du niveau HOMO et, en même temps, un certain degré de diminution de l'énergie du niveau LUMO, et par suite, un gap HOMO-LUMO plus réduit. Ceci est représenté sur la Figure (7). Dans le cadre de ce travail, nous allons nous appuyer sur l'interprétation des résultats pour les clusters purs et dopés.

➤ **L'Arsenic purs :**

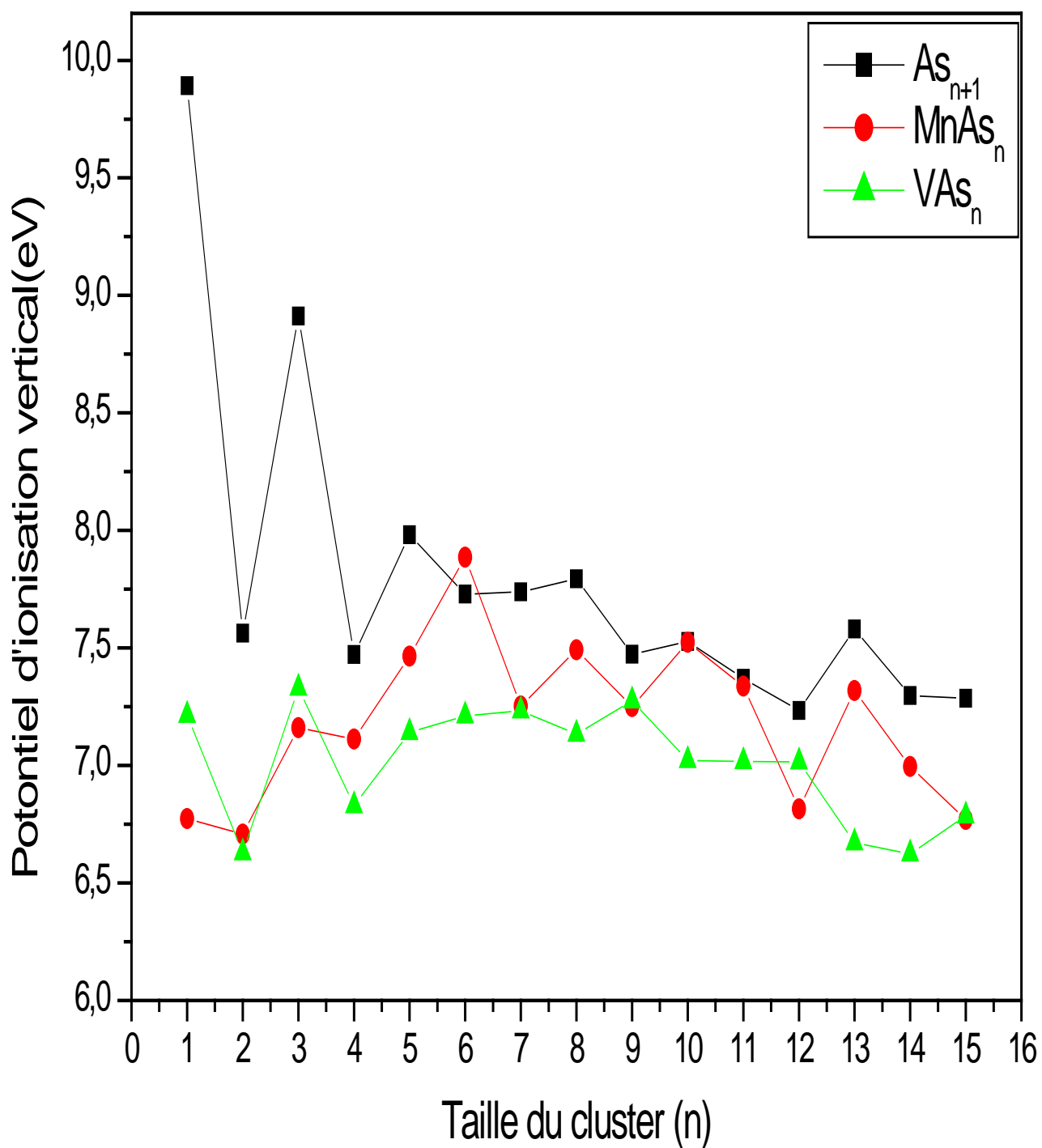
On remarque que les valeurs des gaps HOMO-LUMO ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille. Ce qui nous informe sur l'augmentation de la réactivité chimique, avec le milieu extérieur des clusters de grandes tailles. Le cluster de tailles faibles ( $n = 1, 3, 7$  et  $13$ ) possède les plus grands gaps HOMO-LUMO. 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'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO comparativement aux autres clusters. Les clusters de tailles  $2, 10$  et  $14$  possèdent les valeurs les plus faibles des gaps HOMO-LUMO ( $< 0,3\text{eV}$ ), ce qui montre le caractère fortement métallique de ces clusters par rapport à leur voisin.

➤ **L'Arsenic Dopés :**

- Pour MnAs : la courbe HOMO-LUMO du MnAs présente un caractère oscillatoire avec une tendance de diminution à l'exception avec des clusters de taille  $n=2, 4, 6, 13$ , qui sont plus stables par rapport à leur proche voisin.
- Pour VAs : de taille  $n= 1, 5, 11$ , on remarque une diminution ce qui nous informe sur la facilité d'arracher les électrons de vanadium. Après on remarque une augmentation pour  $n= 4, 6, 9, 12$ , il en résulte que les clusters de vanadium sont moins stables par rapport à l'Arsenic dopé MnAs.

Finalement, ces résultats montrent le caractère fortement métallique des clusters correspondants pour VAs<sub>n</sub>.

### 3. Potentiel d'ionisation vertical (VIP) :



**Figure 8** : Potentiel d'ionisation vertical des clusters  $As_{n+1}$ ,  $MnAs_n$  et  $VAs_n$  en fonction de la taille (n).

Le potentiel d'ionisation vertical est une grandeur (énergie) calculée pour mesurer l'énergie nécessaire pour extraire un électron d'une structure. Le potentiel d'ionisation vertical est donné par la relation suivante :

$$\text{VIP}(\text{As}_n) = E(\text{As}_{n+1}) - E(\text{As}_n) \quad (3.21)$$

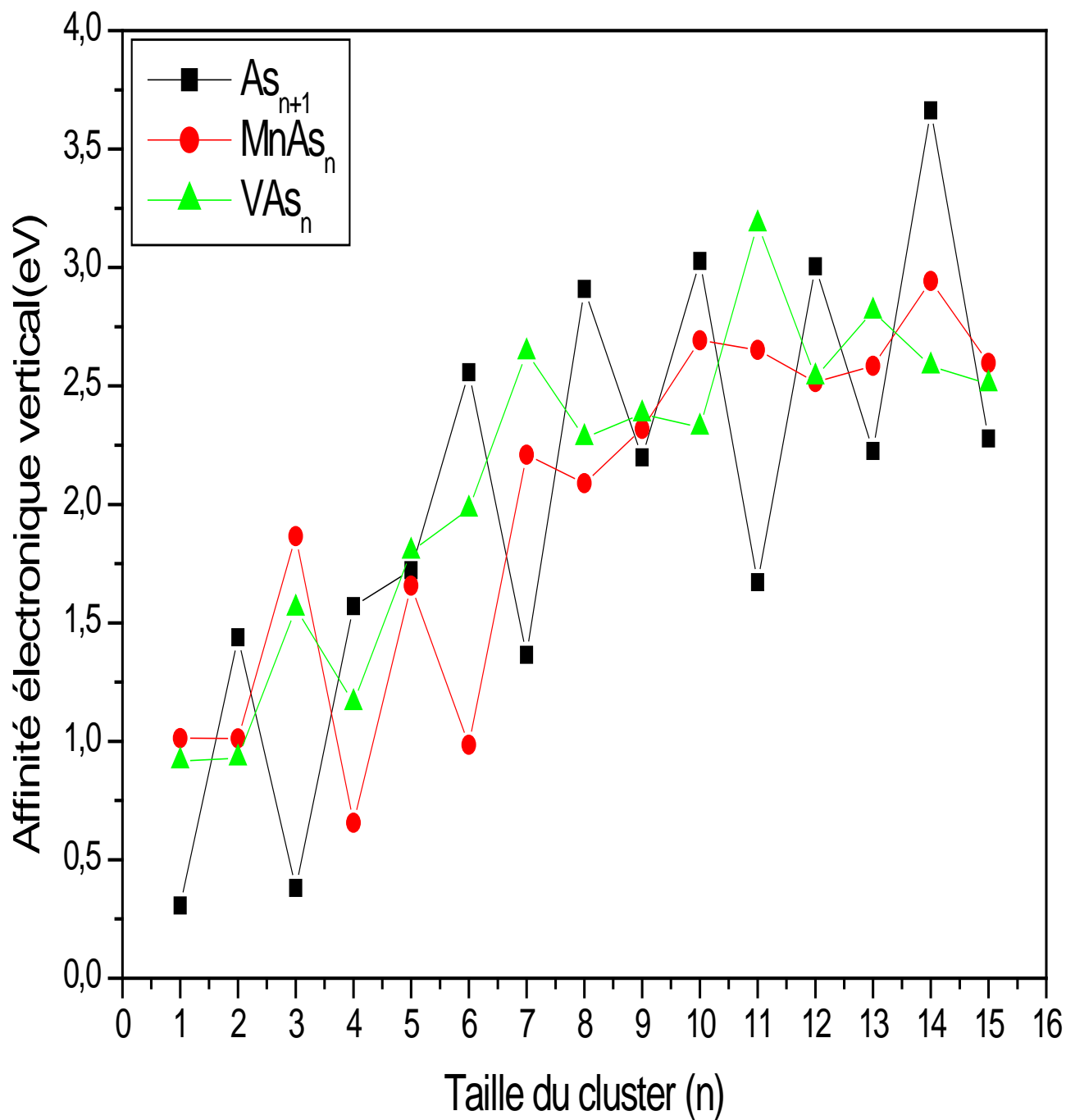
$$\text{VIP}(\text{MnAs}_{n+1}) = E(\text{MnAs}_{n+1}) - E(\text{MnAs}_n) \quad (3.22)$$

$$\text{VIP}(\text{VAs}_{n+1}) = E(\text{VAs}_{n+1}) - E(\text{VAs}_n) \quad (3.23)$$

Où :  $E(\text{As}_{n+1})$  est l'énergie totale du cation  $\text{As}_n$  pour la structure la plus stable.  $E(\text{MnAs}_{n+1})$  est l'énergie totale du cation  $\text{MnAs}_n$  pour la structure la plus stable.  $E(\text{As}_n)$ ,  $E(\text{VAs}_n)$  et  $E(\text{MnAs}_n)$  sont respectivement les énergies totales des états fondamentaux des clusters de  $\text{As}_n$ ,  $\text{VAs}_n$  et  $\text{MnAs}_n$ . Les valeurs des VIP pour les clusters de  $\text{As}_n$ ,  $\text{VAs}_n$  et  $\text{MnAs}_n$  sont données dans les tableaux (4), (5) et (6). L'évolution des VIP en fonction de la taille  $n$  pour les clusters les plus stables des trois espèces est présentée sur la figure (8). On remarque que pour les deux types de clusters dopés, le potentiel d'ionisation diminue en fonction de la taille  $n$  ce qui signifie que l'extraction d'un électron dans le cluster devient de plus en plus facile quand ce système augmente en taille. Il est plus facile d'ioniser les clusters  $\text{MnAs}_2$ ,  $\text{VAs}_2$  ou  $\text{MnAs}_{12}$ ,  $\text{VAs}_{14}$ .

Pour les clusters d'Arsenic pur on remarque une diminution (faible VIP). D'autre part, le potentiel d'ionisation des clusters d'Arsenic est plus grand que celui des clusters, pour ces structures, les atomes de vanadium et manganèse améliore considérablement le caractère d'ionisation.

#### 4. L'affinité électronique verticale (VEA) :



**Figure 9** : Affinité électronique des clusters  $As_{n+1}$ ,  $MnAs_n$  et  $VAs_n$  en fonction de la taille (n).

L'affinité électronique est la quantité d'énergie qu'il faudrait fournir à un cluster pour lui attacher un électron. Elle est donnée par la relation suivante :

$$VEA(As_n) = E(As_n) - E(As_{n-1}) \quad (3.24)$$

$$VEA(MnAs_{n+1}) = E(MnAs_n) - E(MnAs_{n-1}) \quad (3.25)$$

$$VEA(VAs_{n+1}) = E(VAs_n) - E(VAs_{n-1}) \quad (3.26)$$

Où :  $E(As_{n+1})$  : l'énergie totale de l'anion  $As_n$  pour la structure la plus stable,  $E(MnAs_{n+1})$  : l'énergie totale de l'anion  $MnAs_n$  pour la structure la plus stable,  $E(As_n)$ ,  $E(VAs_n)$  et  $E(MnAs_n)$  sont respectivement les énergies totales des états fondamentaux des clusters de  $As_n$ ,  $VAs_n$  et  $MnAs_n$ . Les valeurs des VEA pour les clusters de  $As_n$ ,  $VAs_n$  et  $MnAs_n$  sont données dans les tableaux (4), (5) et (6). L'évolution des VEA en fonction de la taille  $n$  pour les clusters les plus stables des trois espèces est présentée sur la figure (9). On remarque sur la figure que l'affinité électronique des trois espèces (Arsenic pur, dopé avec Mn, V) augmente avec l'augmentation de la taille ce qui signifie que les anions de grandes tailles sont plus stables et ont une faible possibilité de perte des électrons, on remarque aussi que la valeur de VEA des clusters dopés avec le Vanadium est plus grande que celle obtenue pour un dopage avec le Manganèse, ils deviennent de plus en plus stables.

## 5 La dureté chimique ( $\eta$ ) :

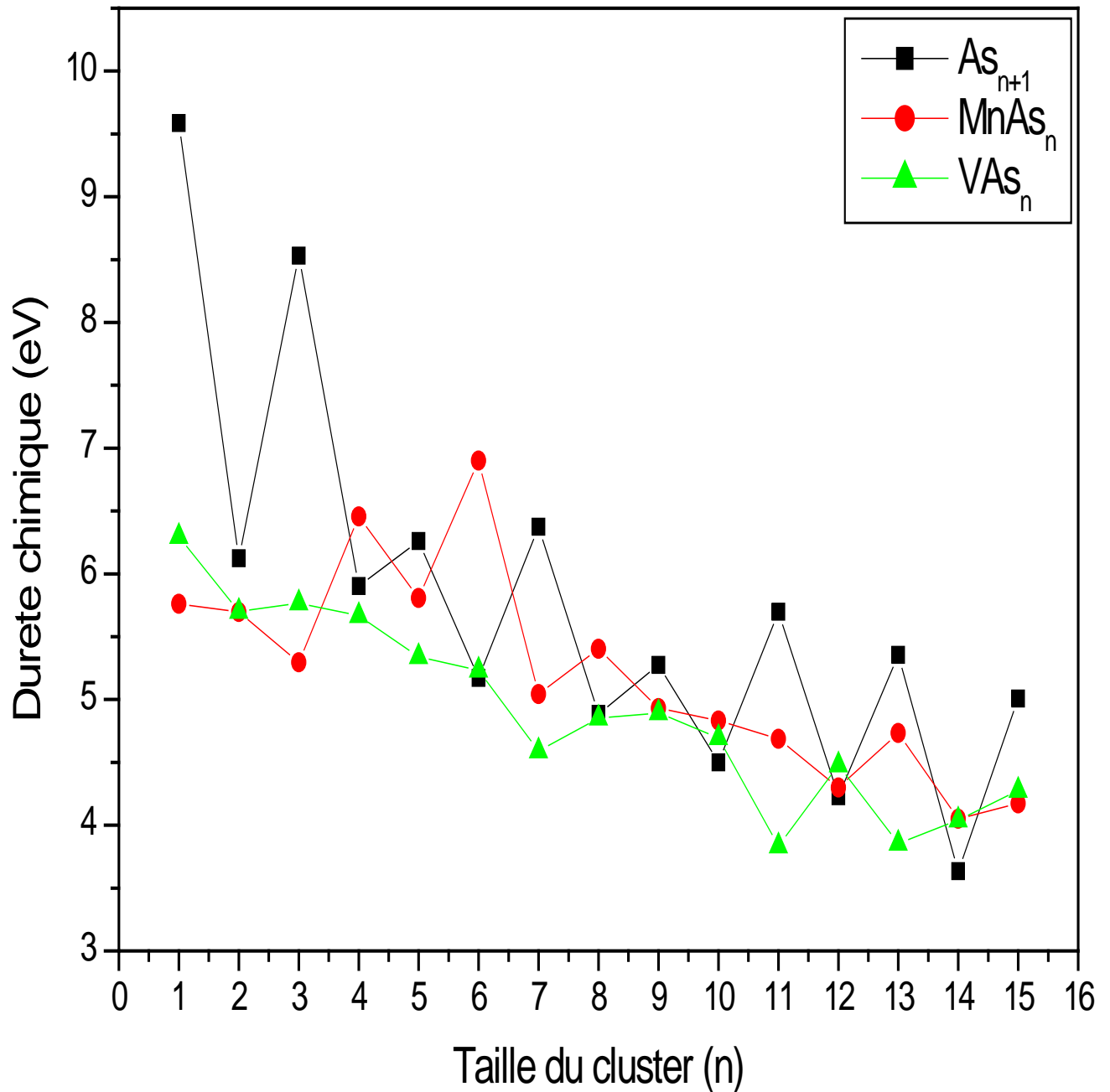


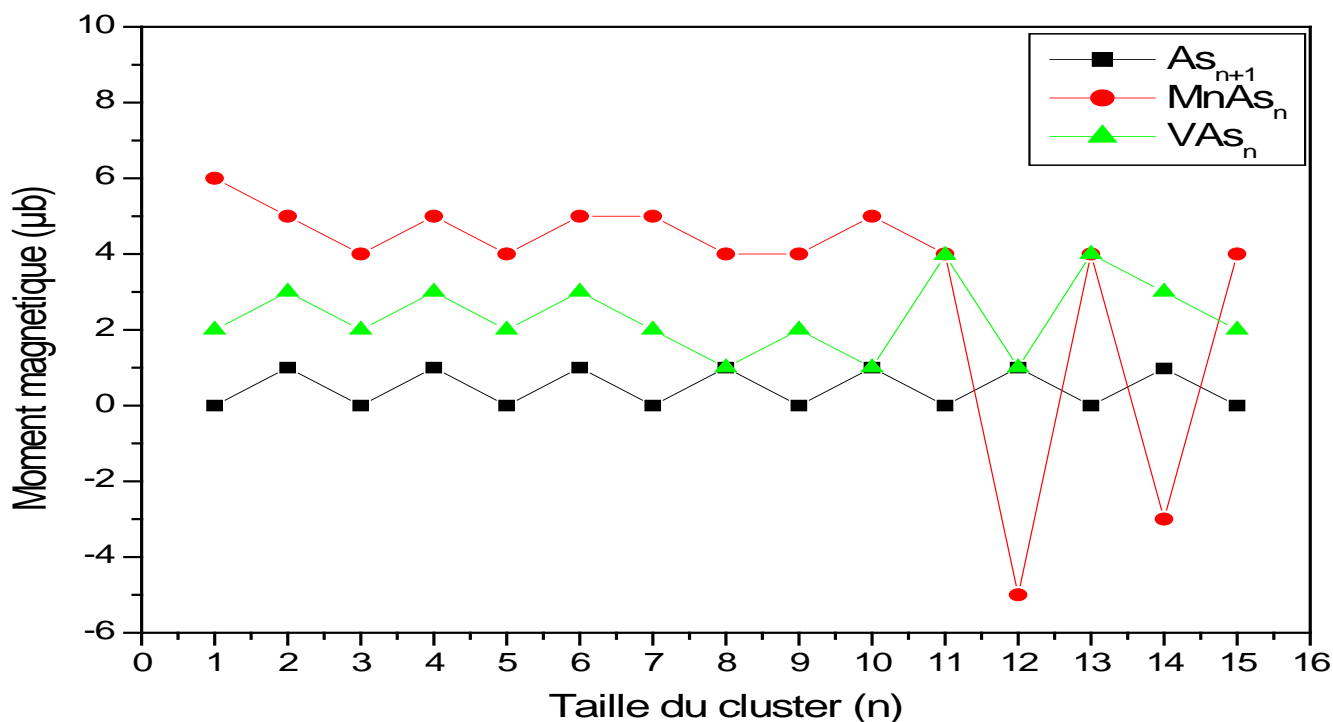
Figure 10 : Dureté chimique des clusters  $As_{n+1}$ ,  $MnAs_n$  et  $VAs_n$  en fonction de la taille ( $n$ ).

Il a été établi que la dureté chimique  $\eta$  est une quantité importante qui peut être utilisée pour caractériser la stabilité relative des molécules et des clusters selon le principe de dureté maximale (PMH) de Pearson. Sur la base du théorème de Koopmans, la dureté chimique  $\eta$  est définie comme suit :

$$H = \text{VIP} - \text{VEA} \quad (3.24)$$

Les résultats du calcul de la dureté chimique sont donnés dans les tableaux (4), (5) et (6). Elles sont représentées sur la figure (10) pour les structures les plus stables. On remarque sur la figure que la dureté chimique diminue avec l'augmentation de la taille des clusters pour l'arsenic pur et dopé. Des pics locaux des valeurs de  $\eta$  du  $\text{MnAs}_n$  et du  $\text{As}_{n+1}$  sont observés pour  $\text{As}_{1,3,5,7,11,13,15}$ ,  $\text{MnAs}_{4,6,8,13}$ . Ces clusters sont donc plus stables que leurs voisins de la même espèce. Le dopage de  $\text{As}_n$  avec un atome de Mn influe sur la stabilité de ces derniers. En revanche on trouve les clusters de  $\text{VAs}_n$  se développe de façon décroissante.

## 5. Le moment magnétique $\mu$ :



**Figure 11** : Moment magnétique total des clusters  $\text{As}_{n+1}$ ,  $\text{MnAs}_n$  et  $\text{VAs}_n$  en fonction de la taille (n).

Dans ce qui suit nous allons discuter l'évolution du moment magnétique des clusters d'Arsenic pur et dopé au vanadium  $VAs_n$  et de manganèse  $MnAs_n$  en fonction de la taille. Cette évolution est représentée sur la figure (11). Les propriétés magnétiques sont étudiées sur la base du moment magnétique total de chaque cluster. L'une des propriétés physiques les plus importantes à tirer de cette courbe, c'est que le moment magnétique par atome d'Arsenic à l'état pur qui varie entre 0 et  $1 \mu_B$  est fortement influencé par les atomes de dopage.

- Pour les clusters  $VAs_n$  : Cette augmentation de la valeur du moment magnétique varie entre 3 et 2 pour  $VAs_1$  et  $VAs_7$ . Comme on trouve une augmentation pour les clusters  $VAs_{11,13}$  suivie avec des diminutions pour les clusters  $VAs_{8,10,12}$ .
- Pour les clusters  $MnAs_n$  : on remarque une diminution dans les clusters  $MnAs_{1,2,3}$ , suivie avec un intervalle d'oscillation entre  $\mu = 4-5 \mu_B$ , pour le cluster  $MnAs_{3,11}$ . Par contre on remarque une forte diminution pour  $MnAs_{12,14}$ . Ou  $\mu = -5, -3 \mu_B$ .

En général, on constate que le caractère magnétique de l'Arsenic dopé est porté par substitution de l'atome d'Arsenic pour les tailles allant de  $n = (1-11)$ .



## 5. Conclusion générale :

Dans ce travail de master, nous avons utilisé une méthode *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters d'Arсениc pur et dopé par les atomes de Manganèse et Vanadium. Nous avons pu nous familiariser avec les bases du calcul *ab-initio*, la DFT et les pseudopotentiels. En plus nous avons eu l'opportunité de bien comprendre le code SIESTA.

Dans le cas des clusters d'arsenic purs, les structures de plus basse énergie des clusters de taille  $n$  ( $n = 1-15$ ) sont obtenues par des calculs de DFT-GGA, mise en application dans le code SIESTA. Les structures de plus basse énergie obtenues sont complètement différentes et ne constituent, en aucun cas, un fragment du cristal massif

Nous avons constaté que les clusters, dans cette gamme de taille, sont organisés en deux parties. Les structures de formes étirées sont dominantes dans la classe de taille  $9 \leq n \leq 11$  avec une forte préférence des atomes d'Arсениc à se localiser à la surface plutôt qu'à l'intérieur des clusters, alors que les structures ayant une forme sphérique ou pseudo sphérique avec un atome au cœur dominant à partir de  $n=13$

Les énergies de cohésion par atome des clusters augmentent avec l'augmentation de la taille, par contre, les valeurs du gap HOMO-LUMO diminuent généralement avec l'augmentation de la taille. Ce qui est en bon accord avec les prévisions de la théorie qui prévoit ce genre de comportement.

Notre intérêt dans la deuxième partie de ce travail a été porté sur les clusters d'Arсениc dopés par des métaux de transition. Nous avons présenté une recherche complète sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des MnAs et VAs de tailles 1 à 15 atomes. Notre étude présente un résultat important qui affirme que les clusters d'Arсениc pur peuvent augmenter leurs stabilités lorsque qu'ils sont dopés par le Vanadium. Cette stabilisation est expliquée par les liaisons, autrement dit le transfert de la charge, entre As et les V voisins les plus proches.

Les géométries obtenues des clusters d'Arsenic dopés sont semblables à celles des clusters d'Arsenic purs où dopés avec les atomes de Mn, ou V occupe un emplacement substitutionnel accompagné d'une légère déformation dans les clusters.

Les clusters d'Arsenic purs, qui sont à l'origine des matériaux non magnétiques, deviennent des systèmes magnétiques après encapsulation d'un atome de Mn ou V. Ce caractère magnétique est le résultat des différents transferts de charges entre les orbitales s, p et d des atomes qui composent le cluster. Ce moment magnétique des clusters dopés aux métaux de transition peut avoir un intérêt pour d'éventuelles applications dans le domaine de la nanotechnologie. À travers ces deux exemples de matériaux sous forme de cages nanostructures à base d'Arsenic et d'Arsenic dopé, nous avons pu éclaircir le comportement des propriétés physiques de ces matériaux à l'échelle nanométrique.

# Références

[1-2] thèse de doctorat Phys. de la matière condensé université de Oran présente par Mr : KAHAL LARBI « Etude des Propriétés Electroniques des Matériaux Ferromagnétiques » 2011, chapitre 3 page 50. [3] article J.-M. BRIGNON, A. GOUZY. INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France 2008.

[3\*] mémoire de master Phy matériaux université de Bejaia présente par IRZAANE HALZA et MEDDAH FAHIMA , « simulation à travers la DFT des propriétés de nanomatériaux de métaux de transition » 2013-2014, généralité sur les métaux de transition page 23.

[4] Doctorat de l'université de Toulouse Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier Discipline ou spécialité : Sciences de la Terre et Environnement Présentée et soutenue par Matías Miguel Salvarredy Aranguren Le 29 avril 2008

[5] MEMOIRE DE MAGISTER Spécialité : Electronique Option : Micro-électronique Présenté par : Melle FERHATI Faria Thème « Elaboration de l'oxyde de vanadium V2O5 par APCVD Application photovoltaïque » UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU 2011

[6] Synthesis and characterisation of vanadium(III) complexes of biphenyl phenols present par: Neural SHARMA\*, Marilia THAKUR and Sub hash Chand CHAUDHRY Department of Chemistry, Himachal Pradesh University, Summer Hill, Shimla-171005, INDIA Received 15.07.2009

[7] Stable vanadium isotopes as a redox proxy in magmatic systems J. Prytulak<sup>1\*</sup>, P.A. Sossi<sup>2</sup>, A.N. Halliday<sup>3</sup>, T. Plank<sup>4</sup>, P.S. Savage<sup>5</sup>, J.D. Wood head, European Association of Geochemistry 2017

[8] mémoire sur le titre « MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'OXYDE DE VANADIUM POUR LES MICROBOLOMÈTRES » présenté par : CADIEUX Catherine en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL 2014

[9] Détails et explications sur l'obtention et la lecture des champs à consulter sur le rapport BRGM/RP-64269-FR

[10] THÈSE Pour l'obtention du titre de : DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE Spécialité : Sciences des Matériaux Présentée par : Aurélien DIDELOT sur le thème « Films d'oxydes de vanadium thermo chromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique. » 2017.

[11] Mémoire Présenté à la Faculté des Sciences Département de Chimie Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER Option : Chimie Appliquée par MOULAÏ Fatsah sur le thème « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO<sub>2</sub> massif et nanostructure, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques de type commercial » Université Ferhat ABBAS-Sétif 2010.

[12] Mémoire de Master Spécialité : Physique des matériaux et des nano-composites Présentée par : Melle Hammou Lydia Melle Abidi Louiza sur le thème « Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de L'oxyde et du nitrure de manganèse » Université A. MIRA-BEJAIA 2016.

[13] thèse pour obtenir le grade de : Docteur de l'université François – Rabelais de Tours Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie-physique et chimie des matériaux présentés par : Adrien MERY sur le thème « Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de Graphene pour la réalisation de super-condensateurs » à ÉCOLE DOCTORALE EMSTU Laboratoire Physicochimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E) – Université François-Rabelais de Tours 2016.

[14-16] THESE DOCTORAT présenté par : Mme France SCHMIT sur le thème « Catalyseurs à base d'Oxyde de Manganèse pour l'Oxydation en Voie Humide Catalytique de la Méthylamine » DE L'UNIVERSITE DE LYON Délivrée par L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1, ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE LYON, N° d'ordre 211 - 2014 Année 2014.

[17] Xue Bai, Qiancheng Zhang, Aifang Gao, Jucai Yang, Arsenic clusters As<sub>n</sub> (n = 6– 16) and their anions: structures, thermochemistry, and electron affinities, *Comput. Theor. Chem.* 1009 (2013) 94–102.

[18] Tunna Baruah, Mark R. Pederson, Rajendra R. Zope, M.R. Beltran, Stability of As<sub>n</sub> [n = 4, 8, 20, 28, 32, 36, 60] cage structures, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 476–480.

[19] F. Billes, V. Mitsa, I. Fejes, N. Mateleshko, I. Fejsa, Calculation of the vibrational spectra of arsenic sulfide clusters, *J. Mol. Struct.* 513 (1999) 109–115.

[20] John C. Mauro, Arun K. Varshneya, Multiscale modeling of arsenic selenide glass, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1226–1231.

[21] He Duan, Xiaoshuang Chen, Yan Huang, Lu Wei, First-principles study of arsenic impurity clusters in molecular beam epitaxy (MBE) grown HgCdTe, *Solid State Commun.* 143 (2007) 471–475.

- [22] Zbynek Spalt, Milan Alberti, Eladia Pena-Méndez, Josef Havel, Laser ablation generation of arsenic and arsenic sulfide clusters, *Polyhedron* 24 (2005) 1417– 1424.
- [23] YonghyunKim, TarasA.Kirichenk, NingKong, Larry Larson, SanjayK. Banerjee, First-principles studies of di-arsenic interstitial and its implications for arsenic-interstitial diffusion in crystalline silicon, *Phys. B* 401–402 (2007) 144–147.
- [24] BeatSahli, KilianVollenweider, NikolasZographos, ChristophZechner, Abinitio calculations of phosphorus and arsenic clustering parameters for the improvement of process simulation models, *Mater. Sci. Eng., B* 154–155 (2008) 193–197.
- [25] T.P. Lippa, S.-J. Xu, S.A. Lyapustina, J.M. Nilles, K.H. Bowen, Photoelectron spectroscopy of As, As<sub>2</sub>, As<sub>3</sub>, As<sub>4</sub>, and As<sub>5</sub>, *J. Chem. Phys.* 109 (24) (1998) 10727–10731.
- [26] Yang Jian-Song, Li Bao-Xing, First-principles study of Ga<sub>7</sub>As<sub>7</sub> ionic cluster and influence of multi-charge on its structure, *Chin. Phys. B* 19 (9) (2010). 0971031-7.
- [27] S. Zamfira, M. Popescu, F. Sava, Fullerene-like and nanotubes based on arsenic networks. A modeling study, *Chalcogenide Lett.* 2 (6) (2005) 55–61.
- [28] thèse de doctorat universite de bejaia présente par SAFER Soufiane, « Contribution à l'étude des propriétés physiques des nanostructures de semiconducteurs purs et dopés » 2017, etat de l'ART page 15.
- [29] E. Schrödinger, *annalen der physik* 79, 361(1926)
- [30] M. Born, J.R Oppenheimer, *Annalen der physik* 84 ,457(1927)
- [31] A. Rahman, *Phys. Rev.*, 136, A 405. 1964
- [32] D.R. Hartree, *proc. Combridge philos : soc.* 24, (1928)
- [33] W. Pauli, *Phys.rev.*58, 719(1940)
- [34] V.Z. Fock, *phys.rev.* 61,126(1930)
- [35] J.C. Slater, *phys. Rev.* 58,719(1940)
- [36] E. P. Wigner, *Trans. Faraday. Soc.*34, 678 (1938)
- [37] E. P. Wigner, *Trans. Faraday. Soc.*34, 678 (1938)
- [38] cours de physique numérique, M1 en physique des materiaux 2017 Mr : houari profeseur à université de bejaia
- [39] R. G. Parr et W. Yang, *Density Functional Theory*, Oxford University Press, 1989
- [40] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*, (1964), 136, B846
- [41] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, (1965), 140, A1133.
- [42] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, *Proc. Roy. Sock (Londres)* 123 (1929), 714-733.

- [43] D.M. Ceperly, B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", Phys. Rev. Lett. 45 (1980), 566-569.
- [44] 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
- [45] J.P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", Phys. Rev. B 23 (1981)
- [46] J.P. Perdew, P. John, "Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of 46 the gradient expansion for the exchange hole", Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 1665-1668
- [47] J.P. Perdew, "Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward", Physica B 172 (1991), 1-6
- [48] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, 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.
- [49] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett. 77 (1996), 3865-3868.
- [50] F. Rabiolle, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2000 ; D. A. Vito, thèse de Doctorat de l'université de Genève, 2003.
- [51] M. L. Cohen, J. R. Celakovsky, structure électronique et propriétés optique des Matériaux semi-conducteurs, springer séries dans l'état de solide science (1989)16,17,19,20,23.
- [52] Micael Oliveira, Relativistic effects in the Optical response of low-dimensional structures: new developments and applications within a tome-dependent density functional Theory framework, University of Coimbra, 2008
- [53] J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev 116, 1959
- [54] Sébastien Charnoz & Adrian Daerr, Algorithmes de minimisation au sien de Université Paris 7 Denis Diderot CEA Saclay

[55-61]mémoire de master Phy materiaux universite de bejaia présente par Mr : ABASSI IMAD « étude par voie de la simulation numérique des propriétés physicochimique des clusters de  $PtGe_n$  » 2016, Les différentes méthodes de dynamique moléculaire ,page 18.

[56] D. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).

[57-58] chapitre4 « Modélisation moléculaire des modèles des substances humiques (SH) » Mr : RAHAOUI FAOUZI université de telemcen 2011, page 106.

[59] mémoire de master Phy materiaux universite de bejaia présente par Mr : MESSAOUDI NADIR « Etude des propriétés physiques des nanostructures de métaux de transition :  $Cu_nNi_m$  » , Les différentes méthodes de dynamique moléculaire 2015,page 12

[60] magister en Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire universite abou-bakr belkaid de tlemcen présente par Mme : Boucharebnée Lebbad Fatima « Contribution à l'étude de la stabilité des complexes de « métaux-pyrazoles » par modélisation moléculaire », algorithmes de minimisation 2011, page 27

[61] idem avec [55]

[62] mémoire de master Phy materiaux universite de bejaia présente par Mlle: IHADJAREN Katia «Etude des propriétés électroniques et magnétiques des structures de  $P_{n+1}$  et  $AlP_n$  de tailles faibles et intermédiaires», Les différentes méthodes de dynamique moléculaire 2016,page 9

[63] mémoire de master Phy materiaux universite de bejaia présente par Mr : IRZANE HAMZA Mlle : MEDDAH FAHIMA « Simulation à travers la DFT des propriétés de nanomatériaux de métaux de transition » Chapitre 02 : Dynamique moléculaire ab-initio .2014, page 15

[64] thèse doctorat à universite de bejaia présenter par Mr : SAFER Soufiane « Contribution à l'étude des propriétés physiques des nanostructures de semiconducteurs pures et dopés » La dynamique moléculaire la page 35.

[65] thèse doctorat à universite de bejaia présenter par Mr : SIOUANI CHAOUKI « Etude des propriétés physiques des métaux de transition (V, Au, Ag, Cu) dans les cages de germanium » Méthode des gradients conjugués page 43.























Hier