



## Mémoire de Master

Présenté par :

- AIT MEBROUK Lamine

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

*Spécialité : Physique des matériaux*

**Thème :**

**Etude des propriétés magnétiques et structurales des clusters de  $Rh_n$  ( $n \leq 5$ )**

Soutenu le : 13/09/2023

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Pr. Ait Amokhtar Hakim	Physique	Président
Pr. Mahtout Sofiane	Physique	Examineur
Dr. Boufala Khaled	Physique	Encadrant

2022-2023

# Sommaire

## **Introduction Général**

### **Chapitre 1 : Etude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters**

<b>1. Introduction</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Aperçu sur le Rhodium</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Définition</b> .....	<b>4</b>
<b>4. Les clusters, de l'atome au massif</b> .....	<b>4</b>
<b>5. Les caractéristiques des clusters</b> .....	<b>6</b>
<b>5.a. Caractéristiques structurales (la géométrie)</b> .....	<b>6</b>
<b>5.b. Propriétés magnétiques</b> .....	<b>7</b>
<b>5.c. Elaboration des clusters</b> .....	<b>9</b>
<b>6. Propriétés magnétiques des clusters Rh</b> .....	<b>11</b>
<b>7. Application</b> .....	<b>12</b>

## **Conclusion**

## **Références bibliographie**

### **Chapitre 2 : Théorie de la DFT et code siesta**

<b>1. Introduction</b> .....	<b>15</b>
<b>2. Méthodes antérieures à la DFT</b> .....	<b>16</b>
<b>2.a. Théorie de Hartree</b> .....	<b>16</b>
<b>2.b. Théorie de hartree-foock</b> .....	<b>17</b>
<b>3. Théorie de la fonctionnelles de la densité</b> .....	<b>18</b>
<b>4. Calcul de l'énergie d'échange-corrélation</b> .....	<b>19</b>
<b>4.a. L'approximation de la densité locale (LDA).</b> .....	<b>19</b>
<b>4.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA).</b> .....	<b>20</b>
<b>5. L'approximation pseudopotentiel</b> .....	<b>22</b>
<b>5.a. Pseudopotentiels à norme conservée</b> .....	<b>22</b>
<b>5.B. Les méthodes de non conservation de la norme (relaxée).</b> .....	<b>23</b>
<b>6. Code de calcul SIESTA</b> .....	<b>24</b>
<b>6.a. Pseudo potentiel</b> .....	<b>24</b>
<b>6.b. Générer un pseudopotentiel avec SIESTA</b> .....	<b>24</b>
<b>6.c. Base d'orbitale atomique</b> .....	<b>25</b>
<b>6.d. Base et supercellule</b> .....	<b>25</b>
<b>6.c. Nombre de points k et meshcutoff</b> .....	<b>26</b>
<b>6.d. Application</b> .....	<b>26</b>

## **Conclusion**

## **Références bibliographiques**

## **Chapitre 3**

<b>1. Introduction</b> .....	<b>29</b>
<b>2. Etude des structures géométriques</b> .....	<b>29</b>
<b>3. Discussion des résultats</b> .....	<b>30</b>
<b>3.4 L'effet de l'interaction spin-orbite</b> .....	<b>32</b>
<b>3.5 Propriétés magnétiques</b> .....	<b>33</b>
<b>3.6 Représentation des moments sur les sites atomique</b> .....	<b>35</b>

## **Conclusion**

## **Références bibliographiques**

## **Conclusion Général**

# Introduction générale

## **Introduction générale**

L'étude des systèmes à dimension réduite, particulièrement les clusters, est un domaine de la nanotechnologie très récent et d'une importance capitale sur tous les plans. Cela est dû au besoin croissant dans l'objectif de miniaturiser les composants électroniques, cela va permettre la conception d'appareils de plus en plus petits, très pratique dans diverses domaines. Avec la progression constante des technologies, la demande de dispositifs électroniques toujours plus compacts et performants a incité l'exploration de nouvelles frontières dans la miniaturisation. Les clusters, en tant que systèmes à dimension réduite, offrent une solution prometteuse à cause d'une multitude de propriétés qui dépendent de leurs taille et très différente des systèmes massifs déjà étudiés.

Un autre élément fondamental qui propulse les clusters au premier plan de la recherche, est leur pouvoir catalyseur intrinsèque. Les propriétés catalytiques des clusters sont étroitement liées à leur taille, et le nombre d'atomes en surface qui jouent un rôle prépondérant. Ces atomes exposés confèrent aux clusters des propriétés chimiques actives, ouvrant la voie à une multitude d'applications potentielles dans des domaines aussi variés que la catalyse chimique, la capture de particules fines. Les clusters deviennent ainsi des acteurs clés dans la conception de catalyseurs plus efficaces et sélectifs, promettant des avancées significatives dans la chimie et les processus industriels.

Les progrès substantiels à la fois sur le plan théorique et expérimental ont contribué de manière significative à l'essor de la recherche sur les éclusiers. Sur le plan théorique, l'émergence de formalismes puissants, dont la théorie de la fonctionnelle de densité, a considérablement simplifié la modélisation et la compréhension des propriétés des clusters. Ces avancées ont été rendues possibles par les capacités croissantes des moyens informatiques et numériques, permettant la résolution de problèmes qui semblaient auparavant insurmontables. D'autre part, les progrès expérimentaux ont ouvert des perspectives novatrices en permettant l'exploration de la matière à l'échelle atomique. Cette capacité à sonder les propriétés des clusters dans des conditions expérimentales contrôlées a ouvert de nouvelles avenues dans des domaines tels que la physique des matériaux et la nanotechnologie, avec des implications potentielles pour des applications pratiques allant de l'électronique.

Ce travail est structuré en trois chapitres, d'abord, un chapitre sur l'état d'art qui situe notre travail et avec les domaines qui motive nos calculs sur les clusters d'une manière générale et spécialement, les clusters de rhodium. Le deuxième chapitre est consacré sur une exploration théorique, et une attention spéciale a été accordée à la théorie de la fonctionnelle de densité avec un aperçu rapide sur

## **Introduction générale**

les méthodes antérieures. Cette section justifie de manière éclairée le choix de cette approche particulière dans l'étude des clusters de Rhodium, mettant en évidence les avantages et les limites de cette méthode. Enfin, le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus, complétés par des discussions. Cette section de l'étude cherche à identifier les structures les plus stables des petits clusters de Rhodium, avec un nombre d'atomes inférieur à neuf. En utilisant le code de calcul "SIESTA", les structures relaxées sont exposées et analysées, jetant en évidence la stabilité et l'évolution des propriétés magnétiques. Le travail aboutit à une conclusion générale, synthétisant les résultats les plus significatifs et ouvrant la voie à de nouvelles avenues de recherche. Et enfin, on termine par une conclusion qui résume au lecteur les résultats obtenus avec une interprétation basée sur les principes connus de la physique.

# Chapitre 1 : Etude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters



## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters

### **1. Introduction**

La définition du terme cluster a été proposé par F. Albert Cotton dans les années 60 [1]. Les clusters sont des molécules composées de deux à plusieurs atomes. Ces derniers sont liés par différentes liaisons. Les atomes s'arrangent dans des configurations géométriques différentes, qui dépendent de la nature des atomes et de leur nombre. On parle alors de structures à l'équilibre ou relaxées, qui vont correspondre à un minimum d'énergie et une force moyenne nulle. Les clusters sont une phase intermédiaire entre celle de l'atome isolé et celle du massif, qui est une phase différente des deux phases extrêmes. Les clusters ont une multitude d'applications dans divers domaines de la science et de la technologie, allant de la catalyse à la nanotechnologie, en passant par la recherche médicale et la conception de matériaux novateurs [1]. Leurs petites tailles permettent aux scientifiques d'élaborer des composants électroniques de plus en plus minuscules avec des propriétés fascinantes absentes dans l'état massif, on parle alors de miniaturisation des composants, qui est à la base de l'électronique actuelle. En effet, cette miniaturisation rend possible la conception de médias de stockage d'information avec des capacités gigantesques, c'est cela qui a permis l'avancée remarquable par exemple dans la conception des processeurs rapides et des disques durs avec une grande capacité et une grande vitesse d'écriture/lecture [2].

Dans ce chapitre, nous allons parler des petits clusters de Rh qui ont fait l'objet de plusieurs études sur différentes propriétés, comme les propriétés magnétiques, électroniques, électriques. Ces clusters possèdent des propriétés magnétiques intéressantes qui dépendent fortement de leurs tailles et aussi de leurs configurations géométriques, ce qui les rendent par exemple de bon candidat pour avoir une excellente anisotropie magnétique avec un moment magnétique orbital non négligeable.

### **2. Aperçu sur le Rhodium**

Le Rhodium est un métal de couleur blanche-argentée (voir la figure 1), appartenant aux métaux de transition, c'est un élément qui possède 45 électrons avec la configuration électronique atomique,  $(5s^2 5p 4d^7)$ . C'est un matériau paramagnétique très rare. Il est caractérisé par des propriétés mécaniques fascinantes (dureté élevée) et une bonne résistance à la corrosion. Il possède un seul isotope naturel ( $Rh^{105}$ ) et on peut le trouver dans la nature, soit à l'état pur, soit sous forme d'alliage lié avec d'autres éléments chimiques [4]. Le Rhodium a été découvert en 1804 par William Hyde Wollaston [4].

## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters



Figure 1 : Le Rhodium à l'état massif.

### **3. Définition**

Les clusters de rhodium (Rh), sont des ensembles microscopiques d'atomes de rhodium qui forment des structures cohérentes à l'échelle nanométrique . On peut les classifier comme suit [5]:

- selon leurs tailles : - Microcluster (2 à 12 atomes)
  - Petits cluster (13 à 100 atomes)
  - Grands clusters (100 à 2000 atomes)
  - Petites particules (plusieurs milliers à des millions d'atomes).
  
- selon leurs liaisons : - Liaison métallique
  - Liaison ionique
  - Liaison covalente

### **4. Les clusters, de l'atome au massif**

Lorsque les atomes sont regroupés en amas atomique. Leur taille est intermédiaire entre celle des atomes et celle d'un solide massif avec un comportement dominé par les atomes de volume. On peut donc les caractériser de manière approximative avec une formule de type :

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

où :

n : représente le nombre d'atomes dans le système.

## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters

$3 \leq n$  : est une limite inférieure pour le nombre d'atomes.

$n \leq 10^{5-7}$  : est une limite supérieure réelle en nombre d'atomes et difficile à déterminer.

Les molécules, telles que le  $C_6H_6$ , sont généralement caractérisées par une structure bien définie avec un nombre limité d'isomères, souvent seulement quelques-uns, même si ces molécules ne sont pas nécessairement petites en taille. En revanche, les agrégats, qu'ils soient constitués d'atomes ou de molécules, présentent une complexité beaucoup plus importante en ce qui concerne le nombre d'isomères énergétiquement proches. Le nombre d'isomères géométrique dépend du nombre d'atomes du cluster et à mesure que la taille des agrégats augmente, le nombre d'isomères augmente d'une manière exponentielle, ce qui rend leur exploration impossible. Par exemple, le cluster de  $Ar_{13}$  peut avoir des centaines d'isomères. Dans le calcul de la dynamique moléculaire, le nombre précis d'isomères dépend fortement du potentiel interatomique utilisé dans les calculs, tandis que moins de 10 isomères ont été identifiés pour le cluster de  $Ar_8$ . Les agrégats métalliques, en raison de la flexibilité de leurs liaisons, sont également sujets à une multitude d'isomères.

Le comportement d'un atome isolé est caractérisé par un spectre discret et le moment magnétique est régi par la règle de Hund et le moment magnétique est maximum. Dans le massif, le moment magnétique diminue à cause de la délocalisation des orbitales et du nombre élevé de liaisons. Dans un cluster, la situation est différente, on parle d'orbitales moléculaires formées par la combinaison de plusieurs orbitales atomiques, ce qui donne un cas intermédiaire entre les deux états extrêmes, avec un moment situé entre celui de l'atome et celui du massif et qui dépend fortement de la taille et des positions atomiques. Dans un cluster, la majorité des atomes sont situés sur la surface, ce qui rend leur comportement très dépendant des propriétés de la surface que celle des atomes du volume. Cela s'explique facilement par le rapport élevé de la surface sur le volume du cluster et qui diminue avec l'augmentation de la taille. Plus la taille augmente, plus ses propriétés tendent vers celles du massif et pour un nombre très grand d'atomes, un cluster peut être très proche du massif.

Un cluster peut être classé en fonction de du nombre d'atomes en surface par rapport au volume total. Les résultats de cette classification sont résumés dans le tableau ci-dessous [5, 6].

## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters

Observable	Very small clusters	Small clusters	Large clusters
Number of atoms $N$	$2 \leq N \leq 20$	$20 \leq N \leq 500$	$500 \leq N \leq 10^7$
Diameter $d$	$d \leq 1 \text{ nm}$	$1 \text{ nm} \leq d \leq 3 \text{ nm}$	$3 \text{ nm} \leq d \leq 100 \text{ nm}$
Surface fraction $f$	undefined	$0.9 \gtrsim f \gtrsim 0.5$	$f \leq 0.5$

Tableau 1: Classification des agrégats en fonction du nombre d'atomes ( $N$ ) et de leur diamètre ( $d$ ) est accompagnée d'une évaluation du rapport entre le nombre d'atomes en surface et le volume total ( $f$ ) [6].

### 5. Les caractéristiques des clusters

Les clusters ont une multitude de caractéristiques qui influencent leur comportement. Commençons par :

#### 5.a. Caractéristiques structurales (la géométrie)

Un schéma de croissance icosaédrique est le plus favorisée lorsqu'il s'agit de petits clusters. Cette configuration géométrique est caractérisée par ses douze côtés, semble être une constante parmi les agrégats de petite taille. Cependant, à mesure que la taille des agrégats augmente, il devient de plus en plus complexe de discerner un motif de structure précis. Malgré cela, la plupart d'entre eux conservent une certaine déformation de la structure icosaédrique, en particulier lorsqu'ils atteignent des tailles plus importantes, comme l'illustre la figure 1-2 ci-dessous. [8].

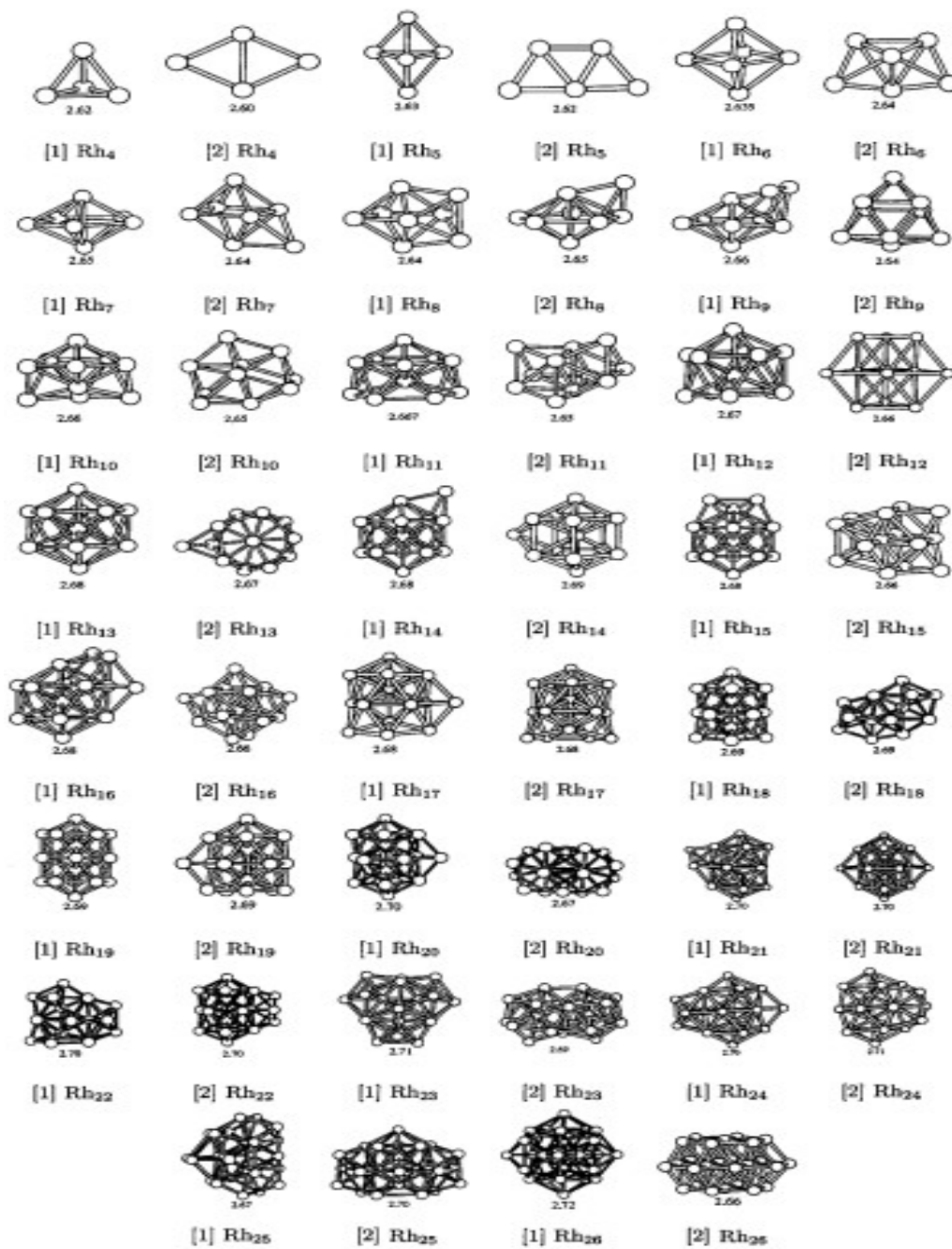


Figure 2 : les structures géométriques des clusters de Rhodium (Rh) [4]

### 5.b. Propriétés magnétiques

L'essence fondamentale réside dans la manifestation des moments magnétiques lorsqu'un assemblage est exposé à un champ magnétique statique. Les mesures reposent sur l'existence d'un

## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters

champ magnétique inhomogène, similaire à la configuration utilisée pour évaluer les polarisabilités électriques statiques. Un flux d'assemblages est introduit entre deux aimants, générant ainsi un champ magnétique( $B$ ). Un assemblage avec un moment magnétique( $\mu$ ) interagit avec le champ externe( $B$ ), engendrant une énergie potentielle ( $E_p = -\mu \cdot B$ ). Cela entraîne l'émergence d'une force ( $\nabla E_p$ ) et d'un moment ( $\mu \wedge B$ ). En champ homogène, seul le moment est fonctionnel, sans déviation du faisceau. Cependant, en présence d'un champ magnétique inhomogène, une force nette agit sur l'assemblage, provoquant une déviation du faisceau. La magnitude de cette déviation dépend du moment magnétique et/ou de la taille spécifique de l'assemblage. Ces déviations sont enregistrées, et une identification de masse est effectuée après ionisation au laser et injection dans un spectromètre de masse, une fois que le faisceau a quitté la zone d'influence du champ magnétique. Le moment magnétique est proportionnel au moment angulaire total d'un système. En l'absence de rotation globale, il est directement proportionnel au spin. Sans surprise, ce sont surtout les métaux nobles qui exhibent les moments magnétiques les plus significatifs, alors que de tels effets sont faibles dans les systèmes alcalins simples. Un exemple de mesures est illustré dans la Figure 3, présentant les moments magnétiques par atome en fonction de la taille pour trois métaux nobles : Ni, Co et Fe. Il est intéressant de noter les distinctions et similitudes observées dans les courbes de ces trois matériaux. Ces matériaux présentent des propriétés magnétiques quelque peu disparates, comme indiqué par les valeurs en vrac. Le moment magnétique en vrac par atome est environ quatre fois plus élevé dans Fe que dans Ni et environ 1,5 fois supérieur à celui de Co. Néanmoins, la tendance générale du moment magnétique en fonction de la taille demeure similaire pour ces trois matériaux, avec une diminution vers la valeur en vrac atteinte à des tailles d'environ 400-500. Une observation plus attentive permet d'identifier des comportements spécifiques à chaque matériau. Par exemple, des oscillations marquées du moment magnétique en fonction de la taille sont observées dans Ni. Ces oscillations sont également présentes dans Co et, dans une moindre mesure, dans Fe, mais à des tailles différentes de celles de Ni. Enfin, il est pertinent de souligner l'impact significatif de la température, similaire aux effets observés dans les matériaux en vrac. Dans la Figure 3, la température était d'environ 100 K, suffisamment basse pour permettre l'observation de moments magnétiques prononcés. Il est évident que ces moments magnétiques diminueront avec l'augmentation de la température. Une question intrigante concerne également la "mémoire" magnétique, c'est-à-dire l'hystérésis dans la réponse magnétique d'un système à un champ magnétique statique. Ce phénomène dépend fortement de la température, même dans le cas des assemblages magnétiques. De plus, on observe une dépendance marquée de la taille de

## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters

l'assemblage. Tout comme dans le domaine de la conductivité, l'exploration du magnétisme des assemblages est largement motivée par son potentiel considérable en termes d'applications pratiques [6].

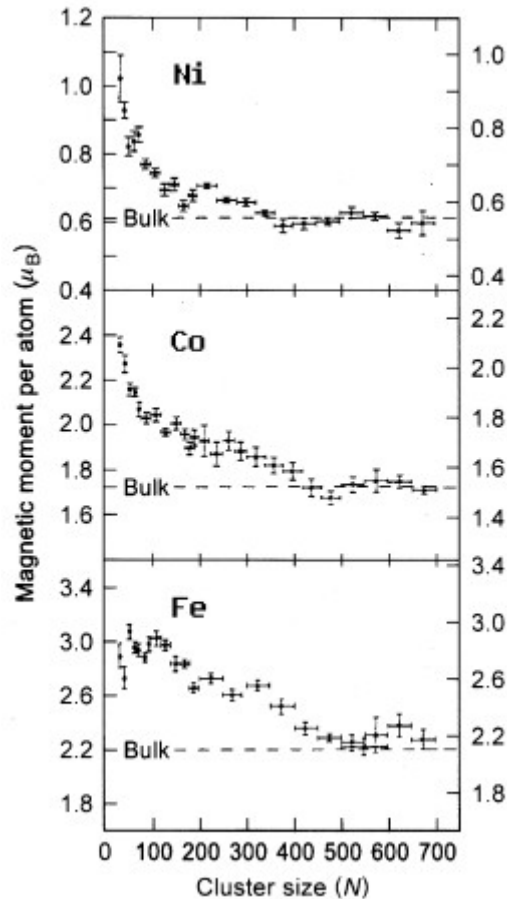


Figure 3 : Moments magnétiques moyens en fonction de la taille de divers matériaux : Ni, Co et Fe, en unité du magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ). La température estimée est d'environ 100 K [6].

### 5.c. Elaboration des clusters

Le magnétisme des agrégats est un autre aspect de la structure. Son étude nécessite des méthodes expérimentales. Dans la pratique, notamment pour les techniques de stockage nano-structuré. Les agrégats de fer sont produits dans une source spéciale générant un flux élevé d'agrégats. À cette fin, une vapeur dense de fer est produite par décharge d'arc cathodique. Cela est ensuite traité avec un gaz porteur d'hélium, comme d'habitude. Les agrégats de fer sont sélectionnés en masse avec une variance de moins de 10 %, puis implantés dans l'argent. Un champ magnétique est appliqué à l'échantillon et la magnétisation émerge, c'est-à-dire à partir de la rotation de la polarisation induite

## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters

par les moments magnétiques. Pour les gros agrégats, on s'attend à un comportement ferromagnétique similaire à celui du matériau en vrac. Les agrégats plus petits développeront un superparamagnétisme, c'est-à-dire une magnétisation continue avec tous les atomes orientés dans la même direction. Cela se produit lorsque l'énergie contenue dans un changement de direction de la magnétisation (proportionnelle au nombre d'atomes dans l'agrégat) devient de l'ordre de l'énergie thermique ( $kT$ ). Le plus grand agrégat présente encore une certaine hystérèse tandis que le plus petit agrégat a très peu, voire pas du tout, d'hystérèse. Donc y'aura une transition vers le superparamagnétisme est ainsi clairement démontrée. Comme le montre la figure 4 ci dessus (montre les résultats de deux échantillons proches de diamètre (11 nm )) [6].

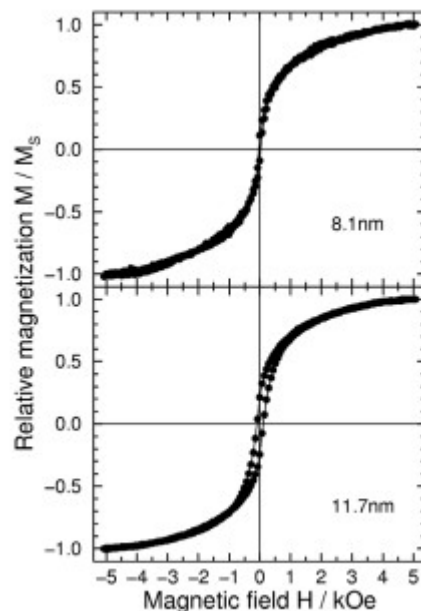


Figure 4 : montre la réponse magnétique des agrégats de fer [6]

Le cycle d'hystérésis est un phénomène intrinsèque aux matériaux magnétiques. Il se divise généralement en deux composantes principales : le cycle statique et le cycle dynamique. Le cycle quasi-statique décrit le comportement magnétique d'un matériau lorsqu'il est soumis à des variations de champ magnétique à une fréquence relativement basse, détaillant la relation entre l'induction magnétique et le champ magnétique appliqué. D'autre part, le cycle dynamique analyse le même matériau soumis à des fluctuations plus rapides du champ magnétique. Ces cycles conduisent à des pertes par hystérésis, résultant de l'énergie dissipée sous forme de chaleur lors des cycles répétés du matériau entre ses états magnétiques. Les courants de Foucault, induits par les variations du champ magnétique dans des conducteurs, contribuent également aux pertes dans les matériaux magnétiques [7].



## 6. Propriétés magnétiques des clusters Rh

Les métaux de transition, répartis sur les colonnes IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIIIb et Ib des 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> lignes de la classification périodique des éléments, présentent des configurations électroniques de type  $nd^k (n+1)s^{1,2}$ . Ils se caractérisent par une couche d électronique ouverte et une position intermédiaire entre les métaux de transition et les métaux alcalins. Ces éléments, avec une sous-couche "d" ouverte, peuvent présenter un certain nombre d'électrons non appariés, induisant des propriétés particulières. Leurs cristaux purs exhibent des caractéristiques de métaux durs, d'excellents conducteurs électriques et thermiques, et des propriétés magnétiques attribuables aux électrons. En effet, chaque électron dans un atome isolé contribue à un moment magnétique total résultant du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin. Dans des systèmes de faibles dimensions, la symétrie sphérique est altérée par la perte de symétrie locale induite par l'environnement cristallin. Cela provoque une levée de dégénérescence totale des orbitales "d", se séparant en orbitales  $e_g(d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2)$  doublement dégénérées et  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  triplement dégénérées, avec des énergies distinctes en fonction de la symétrie du champ cristallin environnant [9].

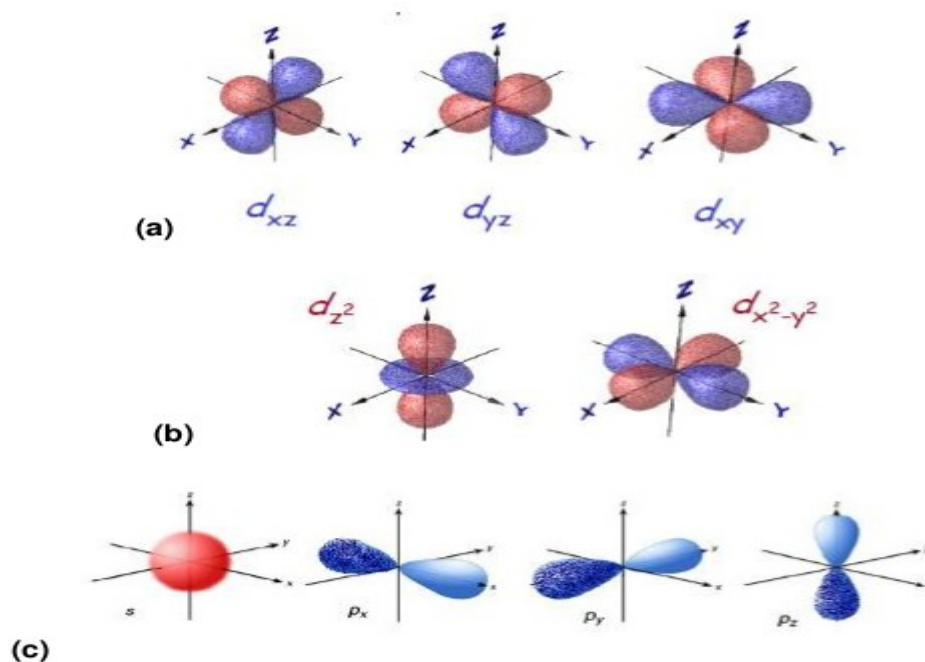


Figure 5 : Illustration représentative des cinq orbitales atomiques de la sous-couche "d", comprenant (a) les orbitales atomiques  $t_{2g}$ , (b) les orbitales atomiques  $e_g$ , et (c) les orbitales atomiques s et p [5].

Le rhodium (Rh), avec son numéro atomique  $Z=45$ , se classe parmi les métaux de transition, principalement dans le sous-groupe 4d. Sa configuration électronique  $[\text{Kr}]4d^8 5s^1$  le place dans le

## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters

groupe des éléments du platine. Dans l'exploration des propriétés de l'atome, deux approches sont envisageables. On peut le traiter comme un système à dimension zéro (0D), ou bien le placer dans une boîte parallélépipédique de dimensions significatives, telles que  $12 \times 12 \times 12 \text{ \AA}$ . Dans cette configuration, le système devient périodique sans interactions, et le centre de la première zone de Brillouin ( $\Gamma$ ). Ces calculs ont permis d'établir le diagramme énergétique et la densité d'états atomiques. La Figure illustre la structure électronique de l'atome de rhodium dans une cellule parallélépipédique, révélant une levée de dégénérescence des orbitales atomiques "d". L'énergie de l'écart calculée entre la plus haute orbitale atomique occupée et la plus basse orbitale atomique non occupée est très faible, d'environ 0.2 eV [9].

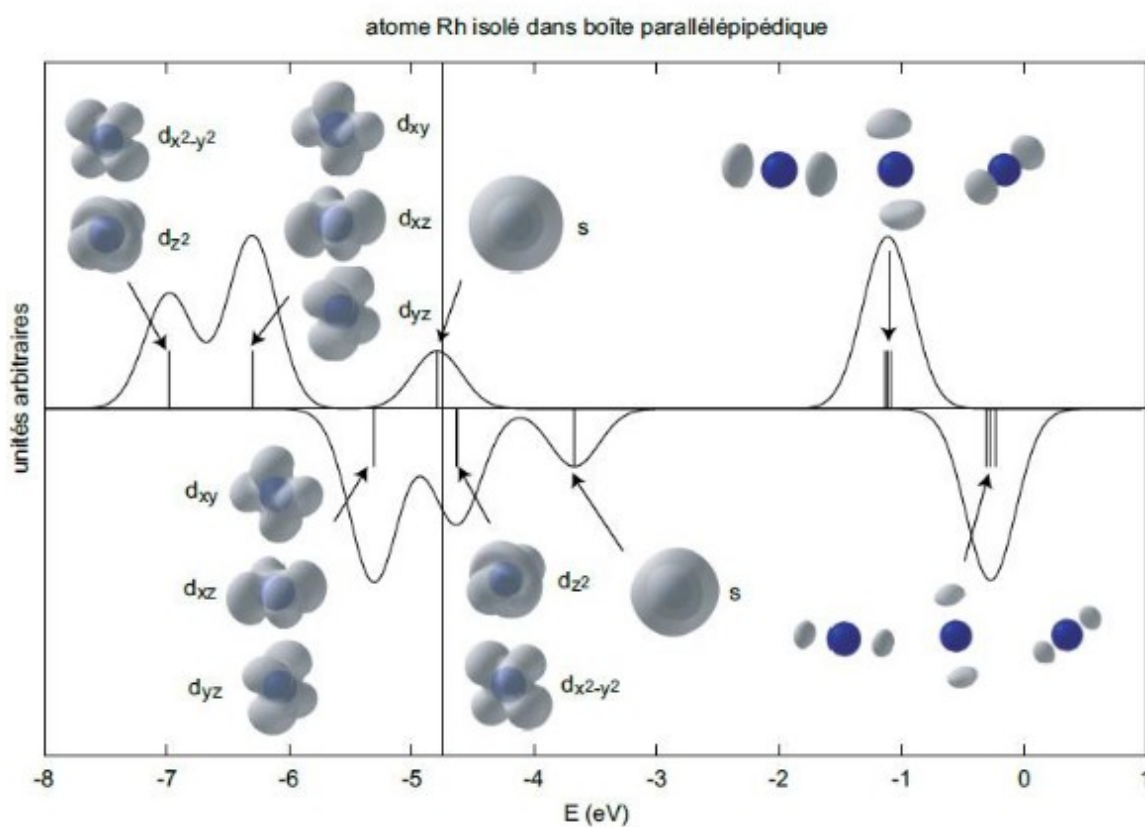


Figure 6 : Structure Électronique De L'atome Rh Dans Une Cellule Parallélépipédique [9].

### 7. Application

Le rhodium (Rh) est relativement rare et a de nombreuses applications importantes en raison de ses propriétés chimiques et physiques uniques. On peut l'utiliser dans l'industrie chimique comme les catalyseurs, Les clusters de rhodium sont efficaces pour déclencher et accélérer et contrôler les

## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters

réactions chimiques, le rhodium a la capacité à transformer des liaisons C–H (carbone-hydrogène) inertes en liaisons C–C ou C–X (carbone-autre atome).

Exemple : Cycloméталation est l'un des mécanismes clés par lesquels le rhodium facilite la formation de cycles carbonés. Ce processus commence par la rupture d'une liaison C–H d'une molécule organique sous l'influence du catalyseur au rhodium. La liaison C–H est ainsi rompue, et le carbone de cette liaison se lie au rhodium, formant une liaison C–Rhodium. Comme le montre la figure ci dessus [10]:

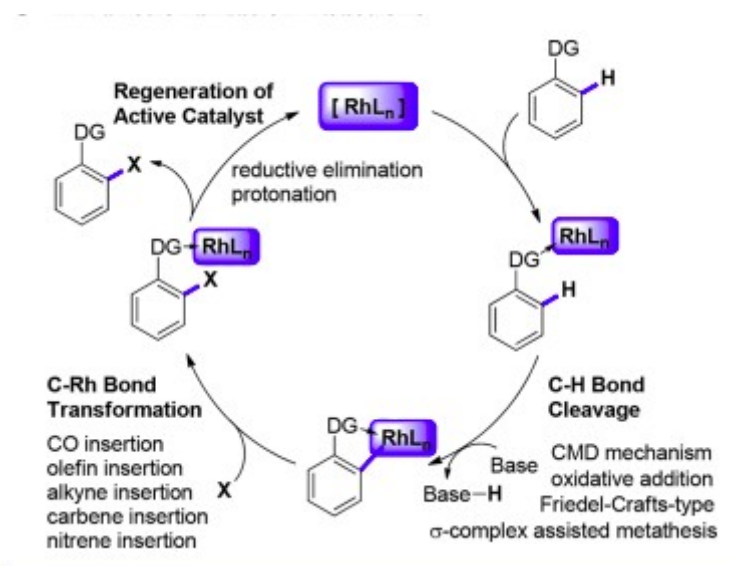


Figure 7 : Cycle catalytique général pour les réactions de fonctionnalisation des liaisons C–H catalysées par le rhodium [10].

### Conclusion

le rhodium (Rh) émerge comme un élément métallique de transition aux propriétés uniques et variées, particulièrement prisé pour ses applications catalytiques. Les clusters de rhodium ont une efficacité à déclencher, accélérer et contrôler des réactions chimiques, souligne son rôle central dans la synthèse de composés organiques complexes. Cette aptitude catalytique du rhodium offre des avantages considérables dans des secteurs clés tels que la recherche médicale et la fabrication de produits pharmaceutiques. Au-delà de ses propriétés chimiques, le rhodium, en tant que métal de transition, présente une configuration électronique particulière avec une levée de dégénérescence des orbitales "d".

## Chapitre 1 : Étude bibliographique et notions sur le magnétisme des clusters

### **Références bibliographie**

- [1] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advances in Inorganic Chemistry*. New York : John Wiley and Sons, 5th ed., 1988.
- [2] Dieny, B., & Ebels, U. (2007). "Stockage de l'information: Les acquis et les promesses du nanomagnétisme et de la spintronique." *Magazine Articles*, 56-62.
- [4] Wisniak, J. (2006). "The platinum group metals and other discoveries." *Educación Química*, 130-143.
- [5] BARKA ZINA. (2014). Étude des propriétés physiques des nanostructures semi-conductrices ( $As_n$ ) pures et dopées ( $CoAs_n$ ) (Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa, Béjaïa).
- [6] Reinhard, P. G., & Suraud, E. (2008). *Introduction to Cluster Dynamics*.
- [7] Pérez, J.-P., Carles, R., & Fleckinger, R. (2020). *Fondements et Applications : Avec 300 Exercices et Problèmes Résolus (4e édition)*. Dunod.
- [8] Aguilera-Granja, F., Rodríguez-López, J. L., Michaelian, K., Berlanga-Ramírez, E. O., & Vega, A. (2002). Structure and magnetism of small rhodium clusters. *Physical Review B*.
- [9] KHALI Faiza. (2014). Etude theorique des proprietes structurales, electroniques et magnetiques des agregats de rhodium libres  $Rh_n$  et adheres sur les couches minces de l'oxyde d'etain  $SnO_2(110)$  (These de Doctorat, Université de Blida 1, Blida).
- [10] Commereuc, D. (2003). *Catalyse de coordination*. Techniques-ingenieur.

# Chapitre 2 : Formalisme théorique: Approximation de la fonctionnelle de densité

## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

### **1. Introduction**

La science actuelle a atteint un niveau où la matière est explorée à l'échelle de l'atome. Cette avancée est due principalement au développement des instruments de mesure et aussi grâce à la croissance des performances des moyens de calcul. En effet, les ordinateurs actuels peuvent faire plusieurs milliards de calculs par seconde, ce qui permet de réaliser des simulations sur des systèmes de plusieurs atomes dans un temps relativement faible.

Dans ce chapitre, nous allons faire une étude théorique sur les clusters de Rhodium [1] en utilisant un code de calcul ab-initio (siesta). Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité, en anglais « Density functional theory (DFT) [2, 3, 4]. Dans ce chapitre, nous allons exposer deux méthodes antérieures à la DFT, à savoir, la méthode de Hartree et celle de Hartree Fock [5, 6], ensuite nous allons présenter la théorie de la DFT et à la fin du chapitre, on donne un aperçu sur le code de calcul siesta [7, 8].

Pour la relaxation des structures, il y a les méthodes classiques (dynamique moléculaire classique) et d'autre part, les méthodes quantiques (de la physique quantique computationnelle). Cette dernière se concentre principalement sur le calcul numérique des structures électroniques moléculaires, en utilisant des techniques ab initio et semi-empiriques voir Figure 1. Les méthodes classiques, basées sur les champs de force et la mécanique moléculaire, s'appuient sur la physique classique pour expliquer et interpréter le comportement des atomes et des molécules. Cependant, ces méthodes présentent des inconvénients, ne calculant pas les propriétés électroniques et ne s'appliquant que à une classe limitée de molécules. Du côté des méthodes de physique quantique, deux types principaux se dégagent : les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab initio. Ces dernières reposent soit sur la méthode de la fonction d'onde, telles que les méthodes Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock, soit sur la théorie fonctionnelle de la densité.

Pour résoudre les équations en physique des matériaux, la seule méthode est de résoudre l'équation de Schrodinger pour un système à plusieurs corps (noyaux et électrons) en décrivant toutes les interactions entre les particules dans le cadre du formalisme de la mécanique quantique. La solution n'est pas facile à obtenir à cause d'une part du grand nombre de particule que comporte le système et d'autre part par la complexité de l'équation elle-même, qui comporte des termes non linéaires difficile à discrétiser. Ces termes sont les différents potentiels d'interaction entre les différentes particules. Plusieurs théories sont utilisées avec différentes approximations, mais la plus connue est la DFT. Avant d'aborder la DFT, nous allons dans ce qui suit présenter deux méthodes antérieures à la DFT.

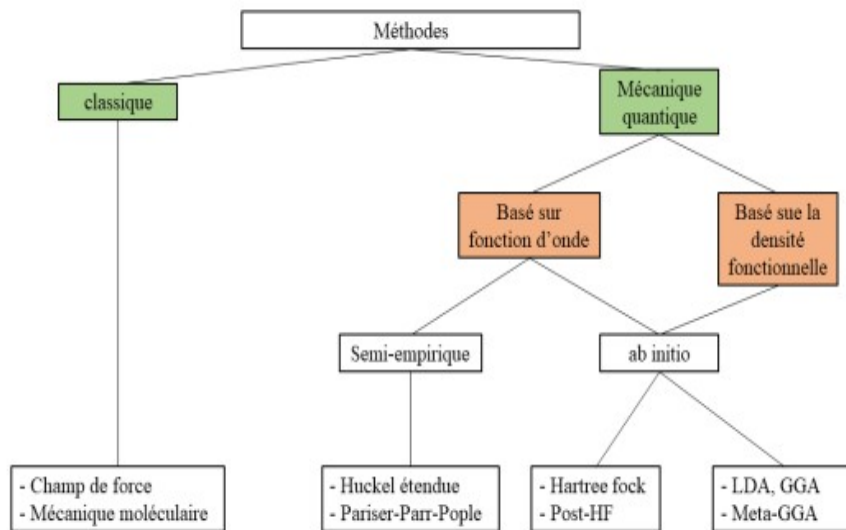


Figure 1 : Résumé de quelques méthodes de calcul antérieures à la DFT [9]

## 2. Méthodes antérieures à la DFT

### 2.a. Théorie de Hartree

La résolution de l'équation de Schrödinger est une étape indispensable pour avoir les propriétés des matériaux dans le cas des particules microscopique comme les atomes et les électrons. Elle comporte le terme d'énergie cinétique et les potentiels d'interaction. L'équation indépendante du temps s'écrit comme suit :

$$\hat{H}\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha)$$

Dans le contexte de la théorie de Hartree, cette équation est fondamentale pour décrire l'évolution de la fonction d'onde du système. La théorie de Hartree, bien que basée sur une approximation indépendante des électrons, utilise l'équation de Schrödinger pour formuler les énergies cinétiques et potentielles des électrons, en considérant l'interaction avec le potentiel moyen créé par les autres électrons et les noyaux atomiques. Ainsi, l'équation de Schrödinger sert de fondement mathématique à la théorie de Hartree, permettant la résolution itérative des équations pour déterminer la distribution spatiale des électrons et leurs énergies dans un système atomique ou moléculaire complexe [10]. L'équation d'onde a la forme d'un produit de toutes les fonctions mono-électroniques et sa forme générale est donnée par l'équation.

$$\psi_i(r_i) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdots \psi_N(r_N)$$

## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

Dans ce cas l'équation de Schrödinger comporte trois termes, l'énergie cinétique le potentiel de Hartree qui est le potentiel électrostatique et le potentiel externe qui résulte des noyaux. La résolution se fait par un processus auto-cohérent. Le potentiel de Hartree est donné par l'équation de Poisson qui est utilisé à son tour pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cette théorie souffre d'un problème majeur qui est le fait qu'elle ne tient pas compte des effets d'échange et de corrélation. En effet, la fonction d'onde utilisée n'est pas compatible avec la nature des électrons car elle n'est pas antisymétrique et va à l'encontre du principe de Pauli valable pour les fermions. Cette approximation ne décrit pas aussi les corrélations entre les électrons, ce qui la rend non fiable et elle utilisée uniquement pour les petites molécules.

### **2.b. Théorie de hartree-foock**

L'approche de Hartree-Fock, développée à la suite de cette approximation, a été introduite par Hartree et Fock pour traiter les systèmes quantiques à plusieurs électrons. Dans cette méthode, la fonction d'onde est exprimée sous forme d'un déterminant de Slater, construit en prenant en compte les fonctions d'onde individuelles de chaque électron afin de respecter le principe d'exclusion de Pauli. Cette formalisation permet d'évaluer la meilleure fonction d'onde pour un système donné en minimisant son énergie grâce au principe variationnel. En suivant cette approche, on cherche la fonction d'onde qui rend l'énergie du système aussi basse que possible, rendant ainsi la méthode de Hartree-Fock fondamentale pour comprendre les propriétés électroniques complexes des systèmes quantiques à plusieurs particules[10]. Cette méthode prend en considération l'interaction d'échange à travers l'anti-symétrie de la fonction d'onde. La forme générale du déterminant de Slater est donnée par :

$$\psi_i(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \cdots & \psi_{n_e}(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \cdots & \psi_{n_e}(2) \\ \psi_1(n_e) & \psi_2(n_e) \cdots & \psi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix}$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$  : est le facteur de normalisation

Bien que cette approche ait donné des résultats remarquables, son inconvénient majeur réside dans la négligence des effets de corrélation, ce qui conduit à une surestimation de la distance moyenne entre les électrons et une différence notable entre l'énergie calculée et l'énergie réelle. Cette



## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

supposition, où chaque électron est considéré dans un champ moyen créé par tous les autres, ignore les interactions interélectroniques et entraîne une surestimation de l'énergie de répulsion électronique. Afin de décrire avec précision le système, Löwdin a introduit le concept d'énergie de corrélation, notée  $E_{corr}$ . Cette énergie de corrélation est définie comme la différence entre l'énergie obtenue par la méthode Hartree-Fock et l'énergie exacte non relativiste du système. Intégrer l'énergie de corrélation dans le modèle permet de corriger les approximations de la méthode Hartree-Fock et d'obtenir des descriptions plus précises des propriétés électroniques des systèmes quantiques complexes.

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF}$$

La résolution des équations de Hartree-Fock conduit à l'obtention d'une fonction d'onde de référence, souvent représentée sous la forme d'un déterminant de Slater. Malgré la robustesse de cette approche, il est important de noter que ces méthodes se révèlent extrêmement exigeantes en termes de temps et de puissance de calcul. En conséquence, leur applicabilité est restreinte aux petits systèmes. Cette limitation en taille de système est principalement due à la complexité des calculs nécessaires pour déterminer la fonction d'onde optimale, ce qui rend ces méthodes moins pratiques pour l'étude de systèmes plus vastes. À mesure que la recherche progresse dans le domaine de la chimie quantique, l'exploration de méthodes alternatives devient cruciale pour étendre la portée de la modélisation électronique à des systèmes de plus grande envergure de manière plus efficace.

### **3. Théorie de la fonctionnelles de la densité**

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique, élaborée de manière progressive par Hohenberg, Kohn, et Sham [ 11], représente une méthode de calcul quantique offrant une étude précise de la structure électronique. Cette méthode permet de résoudre l'équation de Schrodinger à plusieurs particules en considérant la densité électronique comme variable fondamentale. En effet, avant la résolution se fait uniquement en considérant la fonction d'onde et les fonctions monoélectroniques comme variables. Son avantage est sa capacité à traiter des systèmes d'envergures variées, de quelques atomes à plusieurs centaines, elle demeure l'une des méthodes les plus couramment utilisées en physique quantique. Fondamentalement, cette approche réduit le problème à plusieurs corps à un problème à un seul corps dans un champ effectif, prenant en compte toutes les interactions du système. L'idée clé est que les propriétés exactes de l'état

## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

fondamental d'un système, composé de noyaux et d'électrons, peuvent être déterminées à partir d'une fonctionnelle de la densité électronique, considérée comme la seule variable. La DFT s'appuie sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn, lesquels stipulent que chaque densité électronique correspond à une fonction d'onde unique et que l'énergie, en tant que fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel. Ces théorèmes permettent de caractériser entièrement l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique et d'obtenir cette dernière en minimisant l'énergie du système, démontrant ainsi l'efficacité et la puissance de la DFT comme une technique de premiers principes.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont :

- ✚ Théorème 1 : Il existe une correspondance précise entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée. Cette correspondance permet de déterminer le potentiel externe à partir d'une densité unique à une constante près.
- ✚ Théorème 2 : La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental, comme démontré par le principe variationnel. Ainsi, il reste à déterminer  $F[\rho(r)]$  pour compléter la caractérisation du système.

### **4. Calcul de l'énergie d'échange-corrélation**

C'est un terme qui permet de calculer l'énergie d'échange et de corrélation et qui est d'une grande importance, vu que la théorie de Hartree-Fock reste incomplète à cause de ce problème. La nature de cette énergie est purement quantique et il n'y a aucun modèle avec lequel on peut la déterminer. Pour déterminer cette énergie, les chercheurs utilisent d'abord des données expérimentales qui sont ensuite paramétrisées selon des modèles bien définis. Selon la nature du système, on peut citer certaines approximations et paramétrisations qui sont largement utilisées.

#### **4.a. L'approximation de la densité locale (LDA)**

En anglais « Local density approximation » (LDA). C'est une approximation qui est valable lorsque la densité de charge d'un système peut être considérée comme localement homogène.

L'approximation de densité locale (LDA) est basée sur l'hypothèse selon laquelle, la densité électronique évolue lentement dans l'espace et que la valeur de l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la valeur locale de la densité, c'est-à-dire, qu'il traite un système inhomogène comme localement homogène. La fonctionnelle d'échange-corrélation est alors remplacée par la corrélation d'un gaz homogène de densité électronique

## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

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

Où  $\epsilon(\vec{r})$  représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité. Il est possible de séparer la fonctionnelle d'échange et de corrélation en deux parties distinctes, l'une dédiée à l'échange et l'autre à la corrélation.

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

Avec :

$$E_x^{LDA} = \frac{-3}{4} \frac{1}{\pi} \int \rho(\vec{r})^{1/3} d\vec{r}$$

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [12] ont permis d'obtenir des valeurs précises de  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , en se basant sur la fonctionnelle d'échange de Dirac. Par la suite, ces valeurs ont été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair [13] ainsi que par Perdew et Zunger [14] pour déduire une forme analytique de  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ .

Cependant, il convient de souligner que l'approximation LDA ne peut décrire que l'état fondamental des systèmes électroniques et sous-estime les bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants. De plus, pour les bandes étroites des systèmes à forts effets de corrélation tels que les composés de métaux de transition des isolants de type Mott-Hubbard ou des isolants à transfert de charge, l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système.

### 4.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le but d'améliorer la précision des résultats de LDA, une méthode appelée "approximation généralisée du gradient" a été proposée. Cette approche consiste à inclure le gradient  $\vec{\nabla} \rho(\vec{r})$  de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  dans le calcul des énergies d'échange et de corrélation, afin de tenir compte de l'inhomogénéité du gaz d'électrons. En d'autres termes, les énergies sont désormais exprimées en fonction de deux paramètres : la position de l'électron et son gradient.

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

## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

Où  $F_{xc}(\rho(\vec{r}))$  est une fonction de la densité locale est paramétrisations.

Plusieurs GGA existants, y compris par choix fonctionnel.  $(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r})$ ) La forme la plus couramment utilisée de GGA est celle proposée par Perdew-Burke [15] et Enzehoft [16]. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de nombreux cas et est connue pour surpasser la LDA, en particulier pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec de grandes fluctuations de densité électronique sont donc décrits plus correctement.

Dans la DFT, le calcul se fait selon l'organigramme donné dans la figure 3. Le calcul commence en choisissant d'abord une densité électronique initiale d'une manière arbitraire. Ensuite, on calcule les termes composant le potentiel effectif en fonction de la densité et les construit l'Hamiltonien. L'étape suivante consiste à résoudre les équations de Kohn et Sham et calculer les fonctions et valeurs propres du système. A partir des fonctions propres on calcule la nouvelle densité électronique. Si la densité d'entrée est égale à celle calculée à la sortie, le programme s'arrête et converge, dans le cas contraire, la densité de sortie sera injectée au début de l'algorithme et ainsi de suite suivant un processus auto-cohérent.

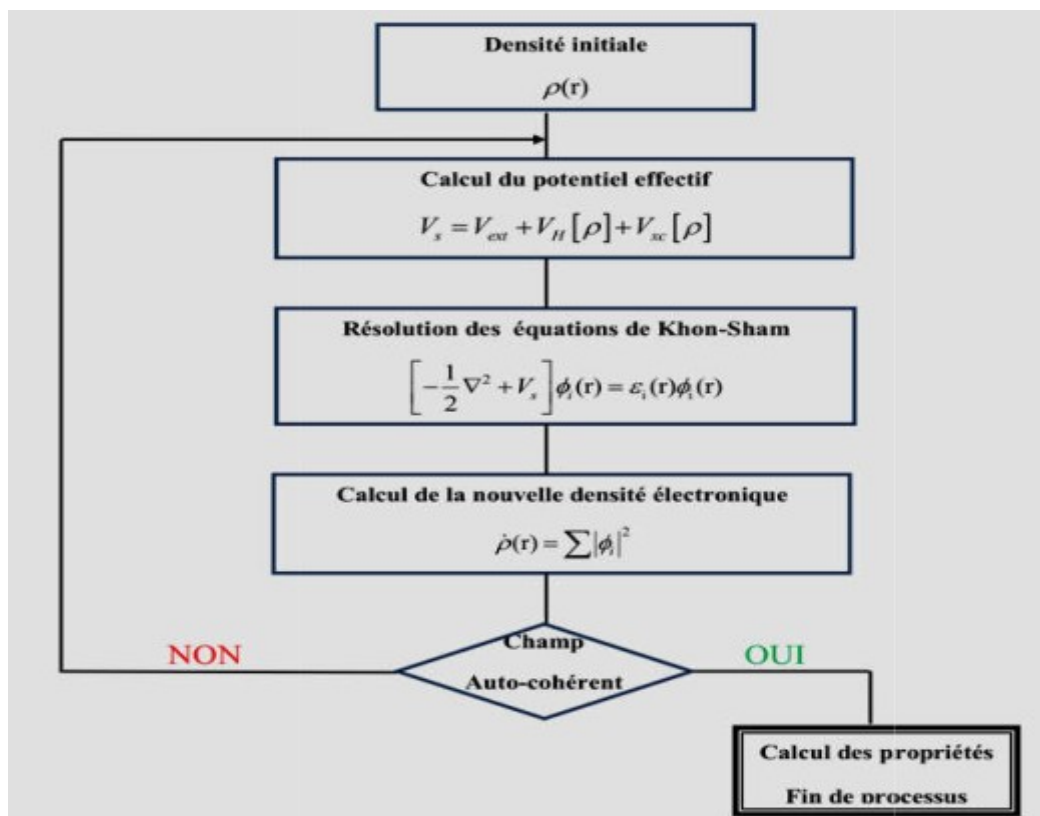


Figure 3 : Schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé dans le cadre de la DFT [17].

### **5. L'approximation Pseudopotentiel**

Le problème majeur dans un calcul ab-initio est le nombre important de particules à traiter en particulier, les électrons dans un atome. Pour les systèmes contenant des atome avec un nombre considérable d'électrons, le calcul s'avère lourd et compliqué. L'idée est réduire le nombre d'électrons à traiter dans un système en s'appuyant sur des considération physiques bien justifiées.

Cette méthode est basée sur le fait que les électrons de cœur ne participent pas aux réactions chimiques et jouent un rôle mineur dans la plupart des propriétés physiques de la matière et ces dernières découlent principalement des propriétés des électrons de valence. En effet, cette approximation offre la possibilité de ne traiter que les électrons de valence, en remplaçant le potentiel attractif du noyau par un pseudopotentiel beaucoup plus lisse qui rend compte de la présence des électrons de coeur, mais nécessite une base plus restreinte. Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories [18]:

#### **5.a. Pseudopotentiels à norme conservée**

c'est l'une des approches utilisées dans la construction d'un pseudopotentiel. Elle repose sur des critères bien choisis afin de garantir au pseudopotentiel d'être capable de reproduire les résultats expérimentaux et s'assurer de son efficacité et sa transférabilité dans divers environnements chimiques. Tout d'abord, un pseudopotentiel doit être additif, c'est-à-dire que la somme des pseudopotentiels individuels doit constituer le potentiel effectif total du système lorsque plusieurs atomes sont combinés. De plus, il doit être transférable, permettant son utilisation dans différents contextes chimiques. Ces critères doivent impérativement être respectés et guident la conception des pseudopotentiels et servent de base à leur validation. Dans la pratique, les fonctions d'onde représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde, optimisées pour conserver la norme et éliminer les oscillations indésirables. Le pseudopotentiel subit également un traitement similaire, éliminant les singularités potentielles. L'interaction entre les électrons de valence et les ions est soigneusement modélisée, prenant en compte l'écrantage coulombien, les interactions cœur-valence, la répulsion Paulienne, ainsi que les termes d'échange-corrélation. La construction d'un pseudopotentiel vise à reproduire les énergies propres de l'atome tout en évitant les divergences près du noyau, assurant ainsi une description précise de la densité de charge de valence, particulièrement cruciale pour les systèmes présentant des orbitales localisées.

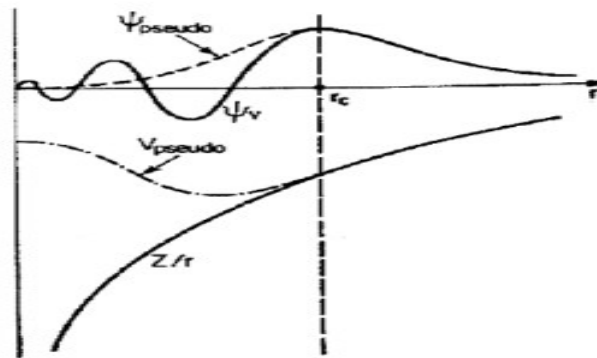


Figure 2 : Illustration Schématisé le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes [18].

### 5.B. Les méthodes de non conservation de la norme (relaxée)

Le choix du rayon de coupure ( $r_c$ ) dans la modélisation des pseudopotentiels a une importance cruciale, délimitant la région du cœur atomique. Une balance subtile s'établit entre la nécessité d'obtenir des pseudofonctions d'onde et un pseudopotentiel lisses, en augmentant  $r_c$ , et le risque de perte de précision, notamment dans les métaux de transition où les orbitales de valence est d'autant plus grand. Vanderbilt a révolutionné cette approche en introduisant la classe des pseudopotentiels ultra-soft (USPP), en relâchant la contrainte de conservation de norme. Les USPP permettent un lissage arbitraire des pseudo-fonctions d'onde dans la région du cœur, autorisant l'utilisation de  $r_c$  plus étendus sans sacrifier la précision. Bien que les USPP offrent une convergence rapide en termes d'énergie de coupure, leur génération peut présenter des défis, et leur transférabilité pour les systèmes magnétiques en particulier. Dans ce contexte, la méthode des pseudopotentiels projetés (PAW), formulée par Kresse et Joubert, peut remédier à ce problème et peut être utilisée comme alternative au USPP. L'approche adoptée dans ce travail, utilise une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité, en combinant ainsi les avantages des USPP avec une meilleure transférabilité. La méthode PAW version USPP mise en œuvre dans le programme VASP avec une base de pseudopotentiels de type PAW pour chaque élément, offre une solution robuste pour les simulations ab initio, en particulier pour les systèmes présentant des caractéristiques complexes comme les métaux de transition.

Dans le cadre de notre travail, le code siesta utilise des fonction d'orbitales atomiques numérisées, l'avantage, est bien le nombre réduit de fonction qui permettent dans nombreux cas une convergence rapide avec quelques inconvénients.

## 6. Code de calcul SIESTA

Le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), représente une avancée majeure dans la simulation des propriétés électroniques des matériaux grâce à son algorithme innovant et à son implémentation numérique sophistiquée. En utilisant une méthode ab initio, le code SIESTA résout les équations de Schrödinger électroniques à l'aide d'une discrétisation spatiale astucieuse. Cette méthode, combinée à un pseudopotentiel, permet de représenter de manière précise les interactions électroniques tout en minimisant la charge computationnelle.

### 6.a. Pseudo potentiel

Chaque espèce atomique spécifiée dans le fichier d'entrée (système.fdf) requiert la fourniture d'un pseudopotentiel nucléaire, présenté sous la forme d'un fichier binaire (extension .vps) ou au format ASCII (extension .psf). Ces potentiels fictifs sont intégrés au début de l'exécution, et leurs fichiers doivent correspondre aux noms préétablis dans le fichier d'entrée. La lecture de ces pseudopotentiels est essentielle pour garantir la cohérence avec les spécifications initiales. La génération de ces pseudopotentiels peut être effectuée à l'aide du programme ATOM, accessible dans le répertoire siesta/pseudo/atom du package Siesta [19].

### 6.b. Générer un pseudopotentiel avec SIESTA

Pour cela, il faut mentionner toutes les caractéristique de l'atome en question, à savoir, les orbitales de valence et les rayon de chaque orbitale. L'exemple de l'atome de carbone suivant génère un pseudopotentiel en utilisant un fichier d'entrée « C.tm2.inp ».

pg C TM2 Pseudopotencial GS ref

```
tm2 3.00
C ca # LDA
0
1 2 # Nombre d'orbitales coeur/valence
2 0 2.00 #2s
2 1 2.00 #2p
1.50 1.54 0.00 0.0 0.0 #rayons
```

## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

12345678901234567890123456789012345678901234567890 Ruler

### **6.c. Base d'orbitale atomique**

Le code siesta utilise une base d'orbitales atomiques numérisées composées des orbitales atomiques de valence de l'atome du système. Selon sa taille plusieurs bases peuvent être choisies selon le système. La plus simple est la « simple zeta » qui utilise pour chaque orbitale une seule fonction. La double zeta utilise deux fonctions pour chaque orbitale et ainsi de suite. Dans le cas des clusters, on utilise la plus grande possible afin de compenser le manque de coordinations des atomes de surface. Dans notre travail, nous avons utilisé la triple zeta, pour les orbitales 5s et 4d et la double zeta pour les orbitales 4p. La base est donnée ci-dessous.

```
%%Block PAO.Basis
```

```
Rh 3
```

```
n=5 0 3
```

```
8.0 0.0 0.0
```

```
n=5 1 2
```

```
8.0 0.0 0.0
```

```
n=4 2 3
```

```
8.0 0.0 0.0
```

```
%EndBlock PAO.Basis
```

### **6.d. Base et supercellule**

Dans le cas d'un cluster, l'idéal est d'utiliser une base contenant plusieurs orbitales atomiques, comme la triple zeta pour compenser le manque de coordinations des atomes de surface. Il est important aussi de souligner que la boîte de simulation contenant le cluster doit être suffisamment grande pour éviter l'interaction du cluster avec son image et il doit être considéré comme molécule lors de la simulation. On donne ci-après, les vecteurs de translation utilisés dans nos calculs.

```
LatticeConstant 1.0 Ang
```

```
%block LatticeVectors
```

```
20.0 0.0 0.000
```



## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

```
0.0 20.0 0.000
0.000 0.000 20
```

```
%endblock LatticeVectors
```

Lattice constante est un facteur de multiplication par la diagonale. Dans cet exemple, la boîte est un cube de 20 Å de côté, et elle est suffisante pour isoler les clusters lors de la translation.

### **6.c. Nombre de points k et meshcutoff**

Le nombre de points k est un paramètre qui donne le nombre de points k dans la première zone de Brillouin, dans la simulation d'un cluster est de 1 point, par le meshcutoff qui est le maillage de coupure, il est utilisé pour faire une grille dans la supercellule réelle qui est la boîte. Ici, il faut prendre une grande valeur selon la taille de la boîte. En effet, plus la boîte est grande, plus il faut prendre une valeur importante. Dans le troisième, nous avons donné la méthode pour optimiser ces paramètres pour éviter de rendre le calcul lourd et garantir une précision suffisante.

### **6.d. Application**

SIESTA trouve des applications diverses et étendues, couvrant un large éventail de domaines tels que la physique, la chimie, la science des matériaux exemple Phases topologiquement non triviales dans les superstructures PbTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> [20], la biologie exemple *Électrostatique autour de la protéine piline dans des conditions humides* [19], la nanoscience exemple Simulations de transport quantique mécanique [21].

Avec le code siesta, on peut simuler des systèmes pouvant aller de quelques atomes à plusieurs centaines d'atomes, selon les moyens informatiques disponibles. L'un des avantages est la possibilité de faire des calculs parallèles en réduisant considérablement le temps de calcul. Ce code traite différents systèmes, à savoir, les clusters (0 dimension), les chaînes d'atomes (1 dimension), des plans atomiques comme le graphène et les multicouches (2 dimensions) et les massifs à trois dimensions comme la phase CC du fer. Sa petite base composée d'orbitales atomiques numérisées réduit considérablement les calculs et donne de bons résultats dans beaucoup de systèmes. Son point faible est son incapacité à traiter les systèmes fortement corrélés.

### **Conclusion**

En conclusion, ce chapitre résume le principe de la théorie de la fonctionnelle de densité, avec un aperçu sur les méthodes antérieures, à savoir, l'approximation de Hartree et Hartree-Fock et

## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

l'approximation adiabatique. Dans la deuxième partie, nous avons donné un aperçu sur le code de calcul SIESTA. Ce code est l'un parmi plusieurs d'autres codes de calcul ab-initio utilisé pour la simulation des propriétés électroniques des matériaux.

### **Références bibliographie**

- [1] Zhi-Qiang Li, Jing-Zhi Yu, Kaoru Ohno and Yoshiyuki Kawazoe, Calculations on the magnetic properties of rhodium clusters, 1. *Phyr.: Condens. M a t e r* 7 (1995) 47-53. Printed in the UK.
- [2] . Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)
- [3] P.Hohenberg et W.Kohn, « gaz d'électrons inhomogène », dans *Phys. Rev*, vol. 136, 1964, p .B8646-B87.
- [4] W.Khon, et L.J. Sham, auto-cohérent équations y compris l'échange et les effets de corrélations, *Phys. Rev B*, vol. 140,1965.
- [5] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods," *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 :89–110, 1928, 1928.
- [6] V. Fock, "Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörper-problems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 126–148, 193
- [9] Mouhssin BOULBAZINE. (2019). Réactivité et propriétés électroniques des nanoclusters bimétalliques CuM (M = Ni et Mn) (Thèse de Doctorat, université 8 Mai 1945 Guelma, Guelma).
- [10] Elgueroui Sara. (2021). Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de Carbure de Silicium SiC (Memoire de Master, université 8 Mai 1945 Guelma, Guelma).
- [11] J.L. Ricardo-Chavez, G.M. Pastor, *J. Magn. and Magn. Mate.* 294, 122-126 (2005).
- [12] B. Derrida and E. Gardner, "Spin-glass model with random long-range interactions," *Physical Review Letters*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [13] F. Lastname and F. Lastname, "Title of the article," *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp.1200–1211, 1980.
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.

## Chapitre 2 : Formalisme théorique: Théorie de la fonctionnelle de densité

- [15] J. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Physical Review B*, vol. 33, no. 12, p. 8822, 1986.
- [16] A. Name, "Title of the article," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [17] ATTOU Mustapha. (2019). Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des matériaux GdX ( X=Mg, Be, Ca) par la méthode FP-LAPW (Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologies Mohamed Boudiaf Oran, Oran).
- [18] MESSAR FATIHA. (2010). Etude des Propriétés Structurales et Electroniques du Composé  $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$  (Memoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Tlemcen).
- [19] <https://siesta-project.org/>
- [20] Aguado-Puente, P., & Junquera, J. (2012). Structural and energetic properties of domains in  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices from first principles. *Physical Review B*, 85(18), 184105.
- [21] Kolmer, M., Brandimarte, P., Lis, J., Zuzak, R., Godlewski, S., Kawai, H., ... Szymonski, M. (2019). Electronic transport in planar atomic-scale structures measured by two-probe scanning tunneling spectroscopy. *Nature Communications*, pages 1-10.

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

### **1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une série de calculs sur les petits clusters de Rhodium de différentes tailles. En effet, nous avons étudié des clusters dont la taille varie entre 2 et 8 atomes. L'objectif étant de déterminer les structures les plus stables, les propriétés magnétiques, et l'effet de l'interaction spin-orbite sur les structures et le magnétisme. Dans cette étude, nous avons adopté le formalisme du magnétisme non colinéaire où les moments atomiques de spin sont représentés par des vecteurs sur chaque site atomique. Dans le cas où l'interaction spin-orbite est introduite, on représente aussi les moments orbitaux.

### **2. Etude des structures géométriques**

Pour chaque cluster, nous avons déterminé quelques structures géométriques autour de la structure la plus stable. Pour cela, plusieurs structures initiales sont introduites dans le fichier d'entrée afin d'explorer différentes géométries et après relaxation on aura des structures avec des minimums d'énergie différents. Le processus de relaxation consiste à rechercher le minimum de l'énergie et une force nulle du système, en variant les positions des atomes après chaque itération selon des algorithmes connus, comme par exemple, la cg, qui est la méthode du gradient conjugué ou l'algorithme de Verlet ou autres. Dans ce travail, nous avons utilisé pour tous les calculs, la méthode du gradient conjugué. Cette méthode ne permet pas d'avoir d'une manière systématique la structure la plus stable. En effet, cette méthode peut nous donner un minimum local qui minimise l'énergie et annule la force. Pour tomber sur le minimum global, il faut lancer plusieurs structures initiales et espérer que l'une d'elle soit proche du minimum global. Pour les paramètres du calcul, le paramètre « du maillage de coupure » est de 350 Ry, ce paramètre est déjà optimisé dans plusieurs travaux [mémoires]. La taille de la boîte est fixée à 20 Å qui est très supérieur à la taille des clusters. Le critère du minimum de la force est fixé à 0.001 Å qui est suffisant pour avoir une précision acceptable.

Les structures géométriques de tous les clusters sont représentées sur la figure 1. Cette figure, montre, la structure la plus stable et certains isomères dans le cas où le nombre d'atomes dépasse 3 atomes. Dans le cas de 2 et 3 atomes, il existe uniquement une seule structure qui est la plus stable.

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

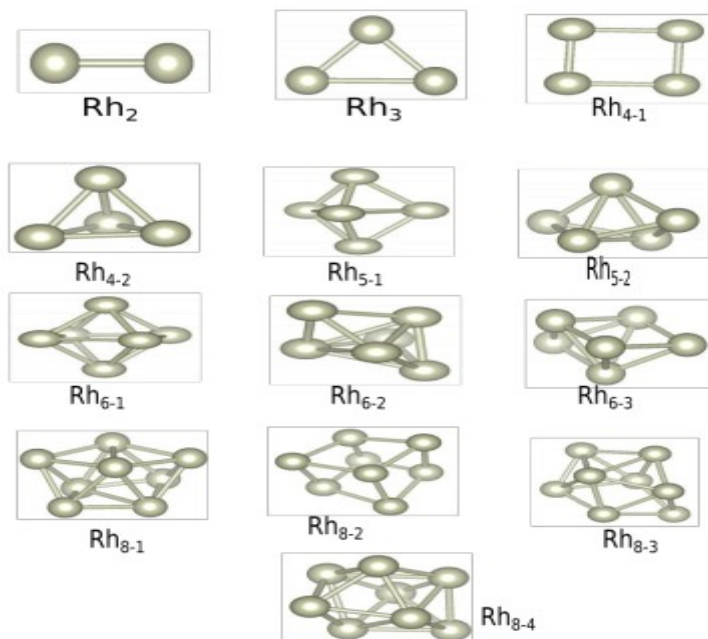


Figure 1 : Les structures géométriques les plus stables des clusters de Rh.

### 3. Discussion des résultats

Concernant la structure  $Rh_2$ , il existe une seule géométrie, qui est la moins stable parmi toutes les structures étudiées. Cela est dû probablement au manque de coordinations d'un atome avec les autres atomes. En effet, on note une seule liaison avec une longueur de  $2,41\text{\AA}$ , qui est faible comparée aux autres clusters, mais qui n'assure pas un bon recouvrement à cause du manque de liaisons. Concernant la structure  $Rh_3$ , la structure plane est beaucoup plus stable que la structure chaîne qu'on 'a pas représenté ici dans ce travail. La stabilité est dû essentiellement au nombre de liaison, respectivement 2 et 3 pour la plane et la tridimensionnelle. Il faut noter ici que dans la structure plane, chaque atome est lié à deux autres atomes, contrairement au cas de deux atomes, ce qui explique en partie, la stabilité de la structure.

La figure 2, représente, l'énergie de cohésion des structures les plus stables correspondant à  $N=2, 3, 4, 5, 6$  et  $8$ .

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

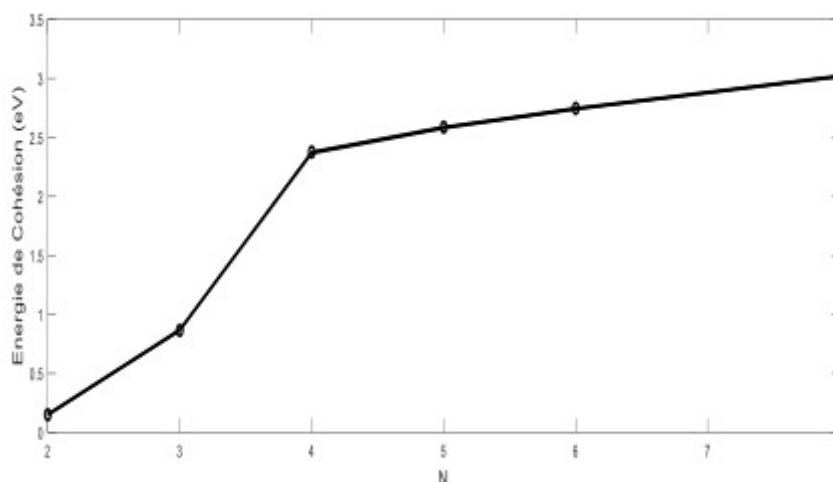


Figure 2 : Energie de cohésion des clusters les plus stables en fonction de leur taille.

Les structures des clusters de quatre atomes sont représentées sur la figure 1  $Rh_{4-1}$  et  $Rh_{4-2}$ . La première structure est plane et chaque atome est lié à deux atomes voisins par deux liaisons avec une longueur moyenne de  $2,45\text{\AA}$ . La deuxième configuration est tridimensionnelle et chaque atome est lié à trois atomes voisins avec une longueur de liaison moyenne de  $2,60\text{\AA}$ . Ce constat explique la stabilité de la structure tridimensionnelle par rapport la plane en se basant sur le nombre de liaisons, c'est-à-dire, la stabilité de la structure dépend fortement du nombre de liaisons dans chaque cluster. Par contre, la longueur de liaison a un effet limité et c'est le nombre de coordination qui domine. Ce principe explique les résultats des autres clusters ( $N > 4$ ) et il est en bonne corrélation avec les résultats représentés sur la figure 2. Il faut noter ici que la différence entre les énergies de la structure  $Rh_{4-1}$  et  $Rh_{4-2}$  est de  $0,44\text{eV}$  qui est faible comparée à la valeur de l'énergie totale. Cette petite valeur indique qu'il y a une relation entre le nombre de liaisons et leur longueur. Ce qui signifie que le cluster tend à réduire sa longueur de liaison pour compenser le manque de coordinations. Pour cinq atomes, les structures sont données sur les figures  $Rh_{5-1}$  et  $Rh_{5-2}$ . Nous avons étudié un nombre limité de configurations car l'objectif n'est pas de trouver la structure fondamentale mais uniquement la plus stable parmi les structures étudiées afin d'étudier l'effet de la géométrie sur les propriétés magnétiques et aussi sur la stabilité.

Les structures  $Rh_{6-1}$ ,  $Rh_{6-2}$  et  $Rh_{6-3}$  représentent les trois plus stables étudiées dans ce travail. La structure la plus stable est  $Rh_{6-1}$  avec une énergie de cohésion par atome de  $2,74\text{eV}$  suivie par  $Rh_{6-2}$  avec une énergie de  $1,192\text{eV}$  et la troisième inférieure à la deuxième uniquement avec  $5\text{meV}$ .

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

La stabilité de la structure  $Rh_{6,1}$  peut être expliquée par la symétrie de la structure, on voit qu'elle possède un axe de symétrie d'ordre 4.

Pour le cluster de 4 atomes, la structure la plus stable est représentée sur la figure  $Rh_{8,1}$  avec une énergie de cohésion par atome de 3,21eV. Les trois autres structures (isomères) sont données sur les figures,  $Rh_{8,2}$ ,  $Rh_{8,3}$  et  $Rh_{8,4}$  avec des écarts d'énergie suivants : 1,192eV, 1,170eV, 1,05eV.

En examinant, la figure 1, on voit que l'énergie de cohésion par atome augmente avec la taille des clusters. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation du nombre de coordinations au fur et à mesure que la taille augmente, ce tendance on la retrouve dans plusieurs travaux [1, 2, 3]. On tient à préciser que l'allure de la courbe évolue comme une fonction exponentielle et tend à suivre une asymptote horizontale pour un nombre d'atomes suffisamment élevé, pour rejoindre le cas du massif.

#### **3.4. L'effet de l'interaction spin-orbite**

Un autre calcul a été effectué sur les mêmes structures obtenues dans la première partie avec l'introduction des effets relativistes ou l'interaction spin-orbite. Après examen et comparaison des différentes structures avec et sans spin-orbite, nous avons obtenu les mêmes résultats. Ce qui signifie que la géométrie des clusters n'est pas affectée par cette interaction. Ce résultat peut être expliqué par la nature même de cette interaction qui est très faible devant les autres interactions décrites dans l'Hamiltonien du système. En effet, ce terme est très faible et dans les calculs, il est traité comme une perturbation de l'Hamiltonien total du système.

Sur le tableau 1, nous avons représenté, l'énergie totale de tous les clusters en fonction du nombre d'atomes dans les cas, où nous avons tenu compte de l'interaction spin-orbite et en son absence.

Nombre d'atomes	Energie totale du système (eV)	
	Sans spin-orbite	Avec spin-orbite
2	-1191,085	-1191,1425
3	-1785,3453	-1785,4451
4	-2389,1454	-2389,2472
5	-2987,4862	-2987,6273
6	-3585,9388	-3586,1166
8	-4783,4518	-4783,696

Tableau 1 : Energie totale du système en fonction du nombre d'atomes avec et sans spin-orbite.



### Chapitre 3 : Résultats et discussions

Après analyse des résultats du tableau, on constate que le couplage spin-orbite n'induit pas une grande variation de l'énergie. Par contre, on voit que l'énergie calculée dans le cas relativiste est légèrement inférieure à celle obtenue sans spin-orbite. Ce résultat peut être expliqué par l'explosion de la valence des orbitales moléculaire avec l'apparition de nouveaux états sous l'action du champ magnétique qui résulte du moment magnétique orbitale. Ce phénomène ressemble à celui de l'effet Zeeman, où les électrons vont occuper les niveaux les plus bas et de ce fait l'énergie va diminuer.

#### **3.5. Propriétés magnétiques**

L'étude des propriétés magnétiques comporte deux parties, la première partie consiste à étudier les moments de spin et les moments orbitaux en fonction de la taille des clusters, avec et sans spin-orbite. Sur le tableau 2, nous avons représenté les moments de spin, les moments orbitaux et la distance moyenne entre deux atomes.

Nombre d'atomes	Sans spin-orbite	Avec spin-orbite		$D_{moy}(\text{Å})$
	$\mu_s(\mu_B)$	$\mu_s(\mu_B)$	$\mu_L(\mu_B)$	
02	2,0	1,99	0,136	2,41
03	2,33	2,32	0,15	2,67
04	1,5	1,45	0,193	2,62
05	1,8	1,78	0,2	2,65
06	2,0	1,98	0,14	2,76
08	2,0	1,98	0,15	2,75

Tableau 2 : Moment de spin, moment orbitale et longueur moyenne de liaison, en fonction de la taille des clusters.

Remarque : La longueur moyenne de liaison est ajoutée dans le tableau afin de trouver une corrélation avec les moments magnétiques. Il faut savoir que le moment magnétique de spin est inversement proportionnel à la distance entre les atomes. En d'autres termes, plus les atomes se rapprochent plus le moment diminue, c'est ce qu'on appelle, le couplage magnétique. Dans un cluster, plus le nombre d'atomes augmente, plus la longueur de liaison augmente jusqu'à atteindre la valeur du massif. Pour expliquer le magnétisme, il y a aussi le nombre de liaisons de chaque atome avec les autres.

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

Dans le cas de deux atomes, on voit que le moment magnétique est de  $2,0(\mu_B)$ , qui est inférieur à la valeur moyenne du spin dans le cluster  $Rh_3$ . Ce résultat peut être expliqué par la comparaison des longueurs moyennes de liaison des deux clusters. En effet, on est de 2,41 et 2,67Å respectivement pour  $Rh_2$  et  $Rh_3$ , ce qui signifie que le couplage magnétique est plus fort dans le cas du premier cluster. Le moment de spin diminue dans cluster  $Rh_4$  et  $Rh_5$  malgré que la distance est presque la même que celle du cluster  $Rh_3$ , par contre le nombre de coordinations de chaque atome avec les autres est de 03 coordinations pour  $Rh_3$  et certains atomes avec 04 coordinations

dans le cluster  $Rh_5$ . L'augmentation du nombre de coordinations fait diminuer le moment de spin et cela est dû à la délocalisation des orbitales moléculaires suite à un fort transfert de charge entre ces atomes. Ce phénomène va diminuer la polarisation de la couche 4d et du coup, le moment va diminuer. La même explication peut être appliquée au moment magnétique orbital.

Dans les deux derniers cas, le moment de spin demeure constant malgré l'augmentation de la longueur moyenne de liaison. Ce résultat peut être expliqué par le nombre important de coordinations de chaque atome des clusters  $Rh_6$  et  $Rh_8$ . En effet, tous les atomes du cluster  $Rh_6$  sont liés à quatre atomes voisins, et dans le cluster  $Rh_8$  en plus des quatre liaisons, certains atomes sont liés à cinq atomes voisins (voir la figure 1).

Etude de l'interaction spin-orbite sur les moments magnétiques

Dans le cas où, le couplage spin-orbite est introduit, il utilise le vecteur moment total à la place du moment de spin. Le moment total est la somme vectorielle des moments de spin et orbitales donné par :

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$$

Dans le tableau 2, on voit que le moment de spin diminue légèrement lorsque on tient compte du moment orbital, cela est dû l'inclinaison du moment total de la direction du spin à cause de la contribution de la composante du moment orbitale, qui est faible comparée à la composante du spin, mais contribue à diminuer légèrement la valeur du spin. Et plus la valeur du moment orbital est importante, plus l'inclinaison est importante. Les vecteurs et feront l'objet de la section suivante, où on va représenter sur les sites atomes atomiques, les différents moments.

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

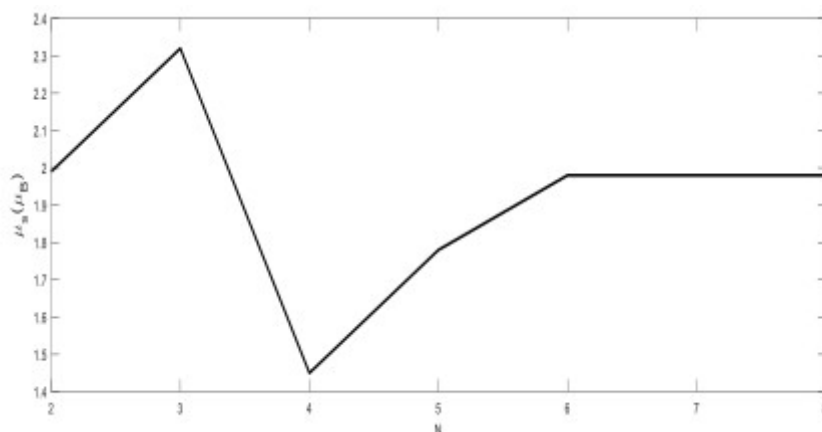


Figure 3 : Moment magnétique de spin par atome en fonction de la taille du cluster.

#### 3.6. Représentation des moments sur les sites atomique

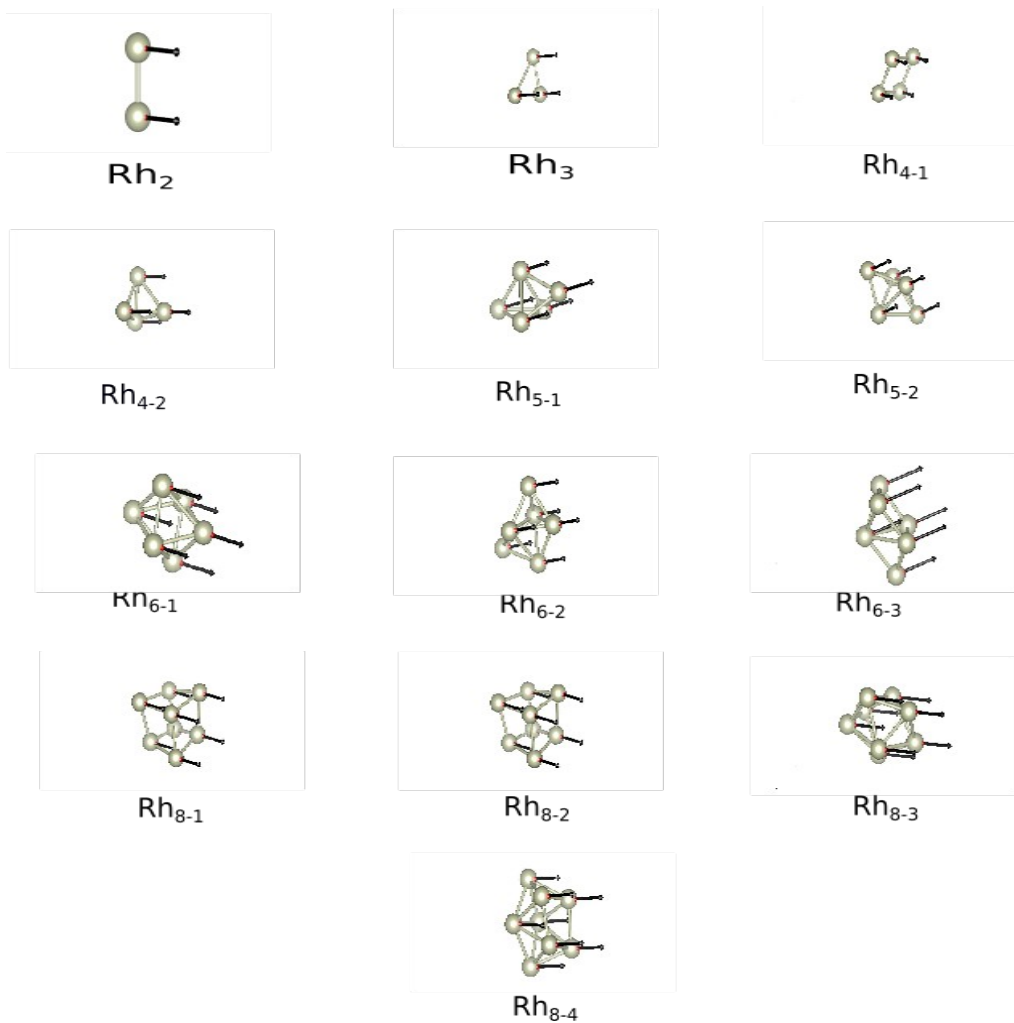


Figure 4: Représentation des moments magnétique de sur chaque site atomique

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

Sur la Figure 3, nous avons représenté le moment magnétique atomique moyen en fonction de la taille. On voit que le moment de spin varie fortement avec la taille du cluster. Le moment magnétique est supérieur à celui du massif qui est nul car le Rhodium est un élément paramagnétique. et cela est dû à la petite taille des clusters.

En effet les atomes sont presque sur la surface avec moins de coordinations que dans le cas du massif, cela veut dire que les orbitales moléculaires seront moins délocalisées et centrées sur chaque site atomique. Ce comportement est intermédiaire entre celui de l'atome isolé et celui du massif, ce qui justifie les valeurs des moments magnétiques des clusters qui sont supérieurs à la valeur du massif ( $0 \mu_B$ ) et inférieur à la valeur atomique ( $3.0 \mu_B$ ). La forte variation du moment de spin en fonction de la taille est dû principalement à la structure spatiale du cluster (Symétrie, longueur de liaison et nombre de coordinations par atome). En effet, si on examine la figure, on constate que le moment atomique le plus faible correspond à l'atome qui est lié avec un grand nombre d'atome. On prend l'exemple du cluster  $Rh_5$ , où l'atome 4 et 5 sont liés avec 3 liaisons aux autres atomes, le moment magnétique atomique de spin est de  $2.0 \mu_B$ , les autres atomes (1, 2 et 3), les moments des atomes sont respectivement, 1,68, 1,57 et  $1,55 \mu_B$ .

La figure 5, montre les moments magnétiques de spin atomique calculé sur chaque atome. Nous avons représenté tous les spins sur un seul atome pour voir mieux l'orientation des moments de spins, contrairement à la figure 4, où la non-colinéarité n'est pas très visible. Les moments représentés sur cette figure correspondent uniquement au cas relativiste (avec spin-orbite) car dans le cas du calcul non relativiste, les spins sont toujours colinéaires, c'est-à-dire, qu'ils sont alignés d'une manière ferromagnétique. Avec l'introduction de l'interaction spin-orbite, la situation change et des déviations des spins atomiques par rapport à la direction colinéaire apparaissent. Sur la figure 5, on constate que la non colinéarité est plus prononcée pour certains clusters et pour d'autres, on voit uniquement une petite déviation par rapport à l'axe  $oz$ . Ces déviations dépendent de la taille et aussi de la structure spatiale du cluster. En examinant de près cette figure, nous avons trouvé une corrélation avec le moment magnétique orbital. En effet, le moment magnétique orbital dans les deux clusters  $Rh_4$  et  $Rh_5$  possède la valeur la plus élevée ( $0,2\mu_B$ ), par contre dans les autres configurations le moment est de  $0,15\mu_B$  et les déviations suivent cette tendance. Ce comportement magnétique est très important et il est lié à l'énergie d'anisotropie magnétique [4, 5].

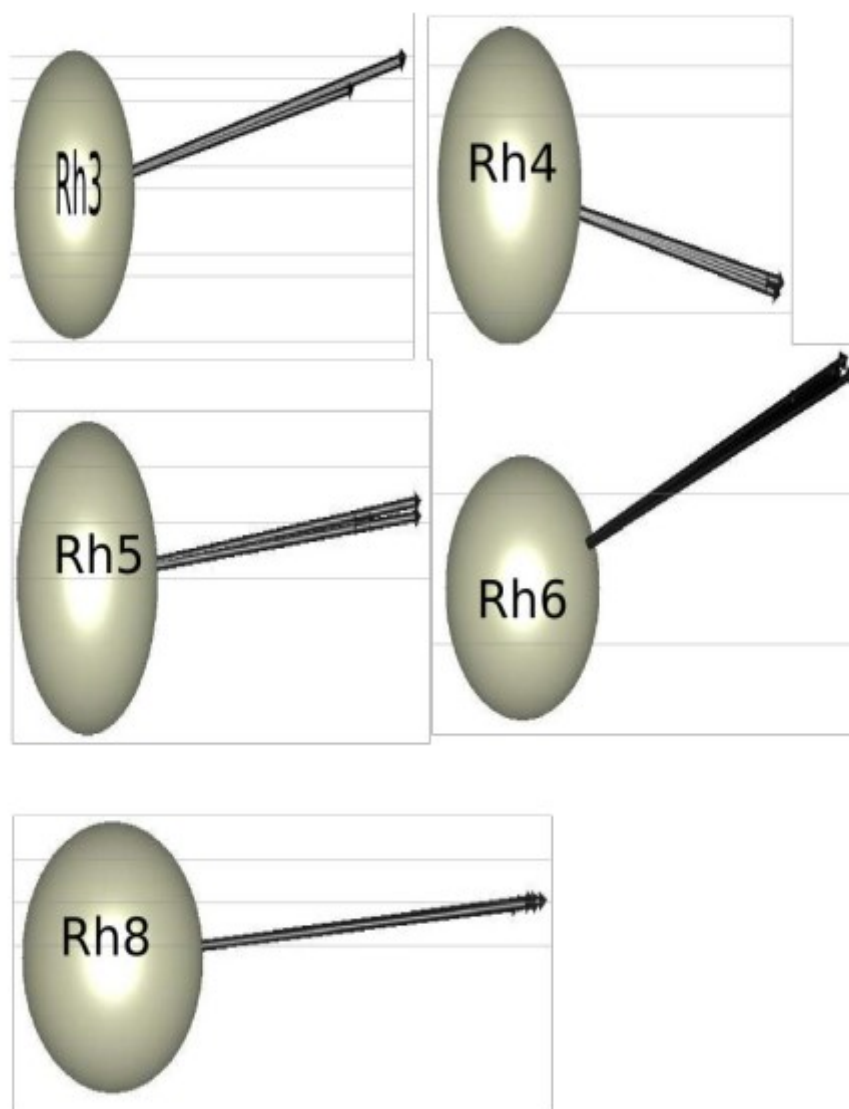


Figure 5 : Représentation des moments de spins atomiques.

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques des clusters de Rhodium. Nous avons montré que la stabilité des clusters augmente avec leur taille et aussi avec le nombre de liaisons et leur longueur. L'énergie de cohésion augmente avec la taille des clusters avec une pente qui diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes. Le moment magnétique moyen des clusters dépend fortement de la taille du cluster. La valeur du moment atomique dépend du nombre de coordinations de l'atome en question avec les atomes les plus proches et aussi des

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

longueurs des liaisons qui limitent le moment magnétique. Les moments magnétiques de spin sont colinéaires en absence de l'interaction spin-orbite et montre des petites déviations en présence de cette interaction.

#### **Références bibliographiques**

- [1] Naifeng Shen, Jinlan Wang \*, Liyan Zhu, Chemical Physics Letters 467 (2008) 114–119.
- [2] Q. M. Ma, Y. Liu \*, Z. Xie, and J. Wang, Journal of Physics: Conference Series 29 (2006) 163–166.
- [3] Sanjubala Sahoo,\* Alfred Hucht, Markus E. Gruner, Georg Rollmann, and Peter Entel, PHYSICAL REVIEW B 82, 054418 2010
- [4] G. Rollmann, P. Entel, S. Sahoo, Comput. Mater. Sci. 35 (2006) 275.
- [5] T.O. Strandberg, C.M. Canali, A.H. MacDonald, Phys. Rev. B 77 (2008) 174416.

## Conclusion générale

## **Conclusion générale et perspectives**

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés magnétiques et structurales des petits clusters de  $Rh_n$ , où  $n \leq 8$ , en utilisant le code ab-initio SIESTA dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. Après une minutieuse relaxation des structures et une analyse approfondie des résultats obtenus, Nous exposons ici les résultats les plus marquants. En effet, Les structures les plus stables se distinguent par leur configurations caractérisées par un nombre maximal de liaisons. Il est évident que la stabilité du système augmente proportionnellement avec le nombre croissant de coordinations et la diminution de la longueur des liaisons. Cette corrélation entre la stabilité et la coordination révèle sur la nature des petits clusters étudiés. Quant à l'énergie de cohésion par atome, les résultats montrent qu'elle augmente avec l'augmentation de la taille des clusters. une tendance claire émerge à mesure que la taille des clusters augmente. Avec l'augmentation du nombre d'atomes, la pente de la courbe augmente initialement pour ensuite converger vers une asymptote horizontale pour atteindre l'énergie du massif. Le moment magnétique par atome diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes. L'impact de l'interaction spin-orbite sur la géométrie des clusters est négligeable, mais elle induit des modifications légères dans l'énergie du système, principalement attribuables à l'émergence de nouvelles orbitales moléculaires de faible énergie dans la valence (éclatement de la valence). Ces changements révèlent l'influence subtile mais significative de l'interaction spin-orbite sur les propriétés énergétiques et magnétiques des clusters. Dans le cadre du magnétisme non colinéaire, les moments magnétiques portés par les atomes révèlent un comportement ferromagnétique lorsque l'interaction spin-orbite est absente, avec un alignement des spins et de légères déviations par rapport à la direction colinéaire. En tenant compte de l'interaction spin-orbite, des déviations apparaissent avec des amplitudes qui sont étroitement liée à la taille des clusters et à leur forme géométrique, fournissant ainsi des indices sur la nature des interactions magnétiques au sein de ces systèmes complexes. Cette étude offre une vision générale sur les propriétés magnétiques et structurales des clusters de  $Rh_n$ , contribuant ainsi à l'avancement de notre compréhension des phénomènes à l'échelle nanométrique.

### **Perspectives :**

Pour perfectionner ce travail, une avenue d'amélioration réside dans l'exploration de structures alternatives comprenant un nombre plus élevé d'atomes. Cette extension permettrait d'approfondir notre compréhension des clusters en considérant des assemblages plus vastes, ouvrant ainsi la voie à une analyse plus approfondie de leur comportement magnétique. Par ailleurs, il serait pertinent



### **Conclusion générale et perspectives**

d'élargir le spectre d'étude en investiguant d'autres propriétés, telles que l'énergie d'anisotropie magnétique des clusters, notamment lorsqu'ils interagissent avec un substrat constitué d'une structure à base de graphène.