

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique
Laboratoire de Physique Théorique (LPT)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Science de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Matériaux et nano-coposites

Présentée par
ROUMILI Mohamed akli

Thème

Étude ab initio par voies de la DFT des propriétés physiques des clusters de matériaux semi-conducteurs et métalliques purs et dopés.

Soutenue le : 17/07/2024 à 9 :00 h

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BENIAICHE Abdelkrim

Prof

Univ. de Setif

Président

Mr MAHTOUT Sofiane

Prof

Univ. de Bejaia

Rapporteur

Mr BADDARI Kamel

Prof

Univ. msila

Co-Rapporteur

Mr AIT AMOKHTAR Hakim

Prof

Univ. de Bejaia

Examineur

Mr CHELOUCHE Azeddine

Prof

Univ. de Bejaia

Examineur

Année Universitaire : 2023-2024.

Remerciements

Remerciement

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de laboratoire de
Physique Théorique à l'Université A. Mira- Bejaia. Mes
remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la
volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée pour réaliser ce
modeste travail.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur
Professeur **MAHTOUT Sofiane** de l'Université A. Mira- Bejaia qui
m'a honoré en acceptant d'être mon encadreur, et de leur exprimer
également notre sincère gratitude pour leurs précieux conseils, pour
le temps qu'il a consacré pour me diriger dans ce travail.*

*Je tiens à remercier le Professeur **BADDARI Kamel** ; de
l'Université Msila pour l'honneur qu'il m'a fait d'être mon codirecteur*

Remerciement

de thèse et d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je lui adresse également mes sincères remerciements et ma gratitude pour toute son aide et sa contribution considérable à la réalisation de cette thèse.

J'apprécie vraiment leur soutien et leurs conseils. Les échanges que nous avons menés m'ont permis d'améliorer la compréhension du sujet et m'ont stimulé dans la recherche scientifique. Leur enthousiasme et leur passion étaient contagieux et m'ont motivé à surmonter les difficultés. Je suis particulièrement reconnaissant pour les remarques constructives et les conseils lors de la préparation du manuscrit.

*J'adresse également mes chaleureux remerciements au président du jury, le Professeur **BENAICHE Abdelkrim**, de l'Université de Setif, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma*

Remerciement

*soutenance. Je tiens à remercier les Professeurs **AIT AMOKHTAR***

***Hakim**, de l'Université de Béjaia, **CHELOUCHE Azeddine**,*

Professeurs de l'Université de Bejaia pour leur intérêt. Merci de bien

vouloir assumer ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury à

la tâche ingrate d'examineurs. Et un grand merci aux personnes de

*l'Université "**TARGA.OUZAMOUR**" de Bejaia, plus*

*particulièrement Monsieur **LASMI Mustapha**, **ZAABAR Foudil** et*

***MAHROUCHE Fayssal** pour leurs soutiens. Nos remerciements vont*

aussi à tous les enseignants du département physique de l'Université

de Bejaia et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la

réalisation de ce travail.

Sommaire

Sommaire.....	I
Listes de tableaux	III
Liste des Figures	IV
Remerciements	VI
Introduction et motivation.....	1
Chapitre 1 : Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	10
1.1 introduction.....	10
1.2 Équation de Schrödinger.....	10
1.3 Approximation fondamentale.....	12
1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer (BOA).....	12
1.3.2 Approximation de Hartree et Hartree-fock.....	13
1.3.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	15
1.3.4 Théorèmes et équations de Hohenberg-Kohn.....	15
1.3.5 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	20
1.3.6 Approximation généralisée du gradient (GGA).....	21
1.4 Modélisation moléculaire.....	22
1.4.1 Pseudo-potentiels.....	22
1.5 Différents algorithmes d'optimisation.....	24
1.5.1 La méthode de "steepest descent".....	24
1.5.2 Méthode du gradient conjugué.....	24
Chapitre 2 : Étude théorique des clusters P_{n+1}, CoP_n et NiP_n.....	26

2.1 Introduction.....	26
2.2 Méthode de calcul.....	26
2.3 Résultats et discussion.....	28
2.3.1 Propriétés structurales.....	28
2.3.2 Propriétés électroniques.....	37
2.3.2.1 Énergie de liaison.....	37
2.3.2.2 Différence d'énergie de second ordre.....	39
2.3.2.3 Ecarts HOMO-LUMO.....	40
2.3.2.4 Potentiel d'ionisation verticale et affinité électronique verticale.....	41
2.3.2.5 Dureté chimique.....	42
2.3.3 Propriétés magnétique.....	43
2.4 Conclusion.....	47
Capitre 3 : Étude théorique des clusters RhP_n et IrP_n.....	48
3.1 Introduction.....	48
3.2 Méthode de calcul.....	48
3.3 Résultats et discussion.....	51
3.3.1 Propriétés structurelles.....	51
3.3.2 Propriétés électroniques.....	57
3.3.2.1 Énergie de liaison.....	57
3.3.2.2 Différence d'énergie de second ordre	58
3.3.2.3 Ecarts HOMO-LUMO.....	59
3.3.2.4 Potentiel d'ionisation verticale et affinité électronique verticale.....	60
3.3.2.5 Dureté chimique.....	62
3.3.3 Propriétés magnétique.....	63
3.4 Etude comparative sur les amas dopés au Phosphore	66
3.5 Conclusion.....	71

Conclusion générale et perspectives.....	72
Références.....	74
ANNEXE A : Le code de calcul SIESTA	82
ANNEXE B : Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères	89
ANNEXE C : Production scientifique	117

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

- Tableau 1.1:** Charge ionique, configuration électronique et rayons de coupure de chaque orbitale, pour les différents atomes utilisés..... **30**
- Tableau 2.1:** Longueur de liaison des dimères P₂, Co₂ et Ni₂ : comparaison avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles..... **27**
- Tableau 2.2 :** Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les meilleurs isomères des clusters P_{n+1} (n=1-24)..... **30**
- Tableau 2.3 :** Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les meilleurs isomères des clusters CoP_n (n=1-24)..... **33**
- Tableau 2.4 :** Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les meilleurs isomères des clusters NiP_n (n=1-24)..... **36**
- Tableau 3.1:** Longueur de liaison et l'énergie de liaison par atome des dimères Rh₂ et Ir₂ : comparaison avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles..... **50**
- Tableau 3.2 :** Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les meilleurs isomères des clusters RhP_n (n=1-24)..... **53**
- Tableau 3.3 :** Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les meilleurs isomères des clusters IrP_n (n=1-24)..... **56**

Liste des figures

Liste des figures

Fig (1.1) : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonction de la densité électronique.....	19
Fig (1.2) : Illustration schématisé le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes	23
Fig (1.3) : Schéma de principe de la détermination de l'état d'équilibre le plus stable par dynamique moléculaire.....	25
Fig (2.1) : Structures de basse énergie correspondants pour les clusters P_{n+1} ($n=1-24$)	29
Fig (2.2) : Structures de basse énergie correspondants pour les clusters CoP_n ($n=1-24$).....	32
Fig (2.3) : Structures de basse énergie correspondants pour les clusters NiP_n ($n=1-24$).....	34
Fig (2.4) : Énergie de liaison (eV/atome) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n , et NiP_n ($n=1-24$).....	38
Fig (2.5) : Différence d'énergie de second ordre (eV) des structures d'énergie les plus basses des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).....	39
Fig (2.6) : Écart HOMO-LUMO (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).....	40
Fig (2.7) : Potentiel d'ionisation vertical VIP (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).....	41
Fig (2.8) : Affinité électronique verticale VEA (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).....	42
Fig (2.9) : Dureté chimique η (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).....	43
Fig (2.10) : Moment magnétique total des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).....	44
Fig (2.11) : Densités partielles d'états (PDOS) pour les clusters $P_{2, 3}$, NiP_1 et $RhP_{3, 11, 23}$	45-46

Liste des figures

Fig (3.1) : Structures de basse énergie correspondants pour les clusters NiP_n ($n=1-24$).....	52
Fig (3.2) : Structures de basse énergie correspondants pour les clusters NiP_n ($n=1-24$).....	55
Fig (3.3) : Énergie de liaison (eV/atome) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , RhP_n , et IrP_n ($n=1-24$).....	57
Fig (3.4) : Différence d'énergie de second ordre (eV) des structures d'énergie les plus basses des clusters P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).....	59
Fig (3.5) : Écart HOMO-LUMO (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).....	60
Fig (3.6) : Potentiel d'ionisation vertical VIP (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).....	61
Fig (3.7) : Affinité électronique verticale VEA (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).....	62
Fig (3.8) : Dureté chimique η (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).....	63
Fig (3.9) : Moment magnétique total des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).....	64
Fig (3.10) : Densités partielles d'états (PDOS) pour les clusters $\text{IrP}_{1, 4, 15}$ et $\text{RhP}_{1, 4, 5, 15}$	65
Fig (3.11) : Énergie de liaison par atome (Eb) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , et MP_n ($M= \text{Co, Ni, Ir, Rh}$, $n=1-24$).....	67
Fig (3.12) : Écart HOMO-LUMO (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , et MP_n ($M= \text{Co, Ni, Ir, Rh}$, $n=1-24$).....	68
Fig (3.13) : Différence d'énergie de second ordre (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , et MP_n ($M= \text{Co, Ni, Ir, Rh}$, $n=1-24$).....	69
Fig (3.14) : Différence d'énergie de second ordre (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , et MP_n ($M= \text{Co, Ni, Ir, Rh}$, $n=1-24$).....	70

Introduction et motivation

Introduction et motivation

La nanotechnologie est considérée comme une technologie transversale. Les nano-clusters représentent une nouvelle classe passionnante de nanoparticules qui sont utilisées dans des applications allant de l'administration de médicaments à la catalyse. Pour développer une meilleure compréhension de leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques et de leur stabilité, nous devons élargir nos connaissances en les étudiant dans différentes combinaisons et dans une large gamme de conditions initiales bien choisies en utilisant les bons outils pour créer de nouveaux modèles qui prédisent et deviennent utile pour des configuration donnée à des fins d'exploitation complète. Notez que les clusters atomiques sont les nanoparticules ultimes où les relations structure-propriété peuvent être étudiées à cette échelle d'atome et d'électron à la fois et, par conséquent, peut répondre à des questions fondamentales [1]. Elles peuvent être exploitées de diverses manières, en prêtant des nanoparticules semi-conductrices ou des points quantiques(QD) à des applications polyvalentes [2,3].

Pour surmonter ce défi et améliorer les propriétés physiques et chimiques des matériaux, il est nécessaire d'avoir un certain niveau de contrôle et de compréhension des éléments constitutifs individuels. L'auto-assemblage ascendant dans la conception des clusters sera la réponse au défi de la demande importante de minimisation des dispositifs avec de nombreux domaines parmi lesquels le nano-monde.

Il existe une grande variété de métaux de transition, chacun avec des propriétés catalytiques spécifiques, en raison de leurs propriétés électroniques et de leurs capacité à faciliter les réactions chimiques, ce qui permet d'adapter les catalyseurs dans divers domaines tels que la chimie fine, la pétrochimie, la chimie organique, l'industrie pharmaceutique, etc.

La physique et la chimie des agrégats atomiques et des nanoparticules constituent un domaine prometteur important. Le domaine se développe à un rythme très rapide, comme en témoigne une grande quantité de publications, de conférences et d'ateliers. Dans le développement des nouvelles technologies, il y a une tendance inévitable à la miniaturisation en micro et nanoélectronique. Notre objectif est de maîtriser technologiquement les dispositifs

Introduction et motivation

les plus sophistiqués de ces petites dimensions que leurs propriétés quantiques spécifiques sont les plus importantes.

L'étude théorique des petits agrégats permet d'interpréter et de comprendre les résultats expérimentaux existants issus de la manipulation des différentes matières à cette échelle. Il permet également d'étudier des propriétés utiles même si, dites difficiles à atteindre expérimentalement. Par exemple, la structure géométrique, qui est une donnée essentielle pour l'interprétation et l'analyse des résultats, reste très difficile à déterminer expérimentalement, et ne peut être étudiée qu'indirectement à l'aide d'études théoriques combinant des méthodes de chimie quantique pour le calcul énergétique et l'optimisation de la géométrie. Cependant, du fait de l'existence de plusieurs états fondamentaux de faible énergie électronique et de plusieurs isomères, la recherche systématique de la géométrie la plus stable par des calculs ab-initio engendre des difficultés pour les agrégats supérieurs à dix atomes. De plus, il balayerait normalement tout le potentiel d'hyper-surface de l'état fondamental, ce qui n'est pas simple. D'un point de vue provisoire, les grappes de tailles comprises entre trois et cent atomes sont trop grandes pour les techniques spectroscopiques et trop petites pour les méthodes macroscopiques telles que la microscopie électronique ou la diffraction. Pour les métaux simples, les techniques de spectroscopie permettent de déduire des informations sur les géométries, alors que pour les métaux de transition la situation est beaucoup plus compliquée du fait de leur orbitale d caractérisée par une forte densité d'états.

À l'heure actuelle, la course est lancée pour comprendre l'influence des atomes métalliques dopants sur les agrégats de phosphore et l'étude comparative des différentes propriétés physiques de chaque agrégat dopé. Cependant, avoir l'accord entre ce que prédisent les calculs et les résultats expérimentaux n'est pas toujours aussi simple. Pour augmenter les chances de faire coïncider théorie et expérience, il faut toujours utiliser des techniques numériques très précises.

Compte tenu du fait que les clusters semi-conducteur pur ne sont pas thermodynamiquement stables, l'introduction d'atomes de métaux de transition (TM) à la surface ou l'intérieure d'un cluster apparaît comme un moyen efficace d'améliorer la stabilité du cluster, cette approche de modification des clusters par l'introduction d'atomes offre des opportunités pour la conception de nouveaux matériaux et la compréhension des phénomènes chimiques à l'échelle nanométrique. La principale raison de faire un si grand nombre de

Introduction et motivation

calculs et de fournir un temps pour investiguer sur toutes les données créées, réside dans l'attention de balayer tous les cas possibles qui peuvent être présents dans notre étude et d'être aussi proche que possible de la réalité.

A des raisons susmentionnées, nous avons effectué une étude théorique systématique sur les clusters de phosphores purs et dopés avec différents métaux (Co, Ni, Rh et Ir), pour trouver leurs structures les plus stables et les caractériser d'un point de vue énergétique. L'un des objectifs de cette étude est de comparer des agrégats dopés avec des agrégats purs ainsi avec d'autres déjà étudiés dans la littérature [4,5, 71-81, 84-96]. Dans les systèmes dopés, on s'attendrait à un transfert de charges électroniques des atomes dopants vers les atomes de phosphore, ce qui devrait se traduire par des propriétés physiques différentes de celles des atomes purs. Par conséquent, nous cherchons à comprendre et à caractériser la stabilité et le comportement de croissance des clusters. Nous avons calculé leurs propriétés physiques (structurales, électroniques et magnétiques) en fonction de la taille $n = 1-24$ et de la nature de l'atome dopant. Notre travail fait partie d'un grand domaine de la science computationnelle qui étudie les propriétés physiques et/ou chimiques des structures les plus stables de clusters purs et dopés par différents métaux. Pour cela, nous avons adopté les premiers principes de calculs implémentés dans le SIESTA [6]. Dans un premier temps, les structures stables des amas de phosphore pur et dopé sont identifiées en comparant les énergies de liaison des différents arrangements possibles d'atomes correspondant à chaque taille considérée. En fait, la méthode de calcul effectué permet de faire ce travail puisque, lors de l'étape de relaxation, le programme permet d'explorer tout l'espace de configuration et d'identifier la meilleure structure en fonction des conditions de convergence imposées dans le calcul et tout dépend de la configuration atomique initiale dans le cluster à relaxer. Pour une taille donnée, le nombre de structures possibles est d'autant plus grand que le nombre de configurations initiales (c'est-à-dire le nombre de relaxations). Les meilleures structures sont celles dont les énergies totales sont les plus faibles. En général, pour un cluster d'une taille donnée, lorsque nous obtenons la même structure de bilan énergétique minimum à partir de deux ou plusieurs configurations initiales différentes, nous considérons que la structure ayant l'énergie de liaison la plus faible peut être la configuration la plus stable pour ce cluster. Plusieurs paramètres comparables à d'autres calculs existants sont calculés : le groupe de symétrie, l'énergie de liaison, le gap HOMO-LUMO, le potentiel d'ionisation vertical, l'affinité électronique, la dureté chimique, la

Introduction et motivation

longueur moyenne des liaisons, les différences d'énergie seconde et le moment magnétique total.

Notre thèse s'articule de la façon suivante : le premier chapitre est consacré à l'introduction générale aux nanotechnologies et aux nanomatériaux. Un état de l'art sur les clusters de phosphore purs et dopés aux éléments métalliques est présenté dans ce chapitre, dans le chapitre 2, nous donnerons une description de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la théorie sur laquelle tous nos calculs sont basés. Nous montrerons en particulier comment il permet d'obtenir l'énergie totale d'un système donné. Après avoir rappelé la base des pseudo-potentiels, nous présenterons la manière dont ils sont générés, testés puis utilisés dans une pratique de calcul. Ensuite dans la deuxième partie nous présentons le code de calcul SIESTA. L'accent est mis sur ses principes de base, sa puissance et les diverses leur propriétés physiques. Nous donnons également les valeurs choisies pour les paramètres de simulation pour la méthode du gradient conjugué.

Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à la présentation, l'analyse et la discussion des résultats obtenus. Dans le chapitre 3 nous présentons les résultats de notre étude sur la structure, la stabilité et les propriétés électroniques et magnétique de clusters de phosphore pur et dopés au Co et au Ni. Dans le dernier chapitre (chapitre 4) nous présentons les résultats de calculs sur des structures de phosphore dopées au rhodium et iridium et nous discuterons leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Enfin un bilan des travaux réalisés seront résumés dans la conclusion et un certain nombre d'améliorations ainsi que les perspectives futures seront brièvement discutées.

Depuis l'époque de John Dalton, lorsque l'idée des atomes en tant qu'éléments constitutifs de la matière est devenue généralement acceptée, il y a eu deux courants distincts dans l'étude des matériaux : d'une part, on s'intéresse aux molécules et aux atomes, puis on regarde vers le bas, ce qui conduit à l'étude nucléaire.

La physique des particules, d'autre part, on peut également étudier le problème à plusieurs corps des atomes et des électrons en interaction, jusqu'à 10^{22} en principe traité comme une infinité. Entre ces deux limites extrêmes se trouve des amas allant de quelques dizaines à quelques centaines. L'effort consiste désormais à combler ce fossé et à comprendre comment les propriétés atomiques se rejoignent sur celles des solides massifs constitués de ces atomes.

Introduction et motivation

Depuis la fin des années 1970, l'intérêt pour l'étude de ce que l'on appelle les clusters a connu une croissance exponentielle. Cela est dû à deux raisons : premièrement, la nécessité de comprendre comment les propriétés changent dans cette dimension réduite d'un point de vue physique fondamentale, et deuxièmement, la connaissance de la manière dont on peut manipuler ces propriétés pour obtenir des matériaux destinés à des applications spécifiques dans les futures technologies.

Les clusters sont généralement des agrégats d'atomes et de molécules de taille intermédiaire entre la matière globale et les atomes et molécules individuels. Les clusters peuvent être classés en petits, moyens et grands en fonction du nombre d'atomes ou de molécules constitutifs. Les petits clusters sont ceux dont les « propriétés » varient brusquement à mesure que nous changeons de taille et de forme. On ne peut donc pas attribuer une variation douce de leurs propriétés en fonction de la taille. Si, en revanche, ces « propriétés » varient relativement doucement avec le nombre d'atomes qui les composent, montrant néanmoins des effets de taille significatifs, alors ces amas sont appelés de taille moyenne ou grande. Les clusters peuvent être homogènes, c'est-à-dire constitués d'un seul type d'atome ou de molécule, ou hétérogènes, c'est-à-dire composés de plusieurs types d'atomes.

Les propriétés des amas diffèrent considérablement de celles des atomes ou molécules massives et individuels [7, 8]. Comparés aux matériaux massifs, les amas ont un rapport surface/volume très élevé, c'est-à-dire qu'une grande fraction des particules constitutives se trouve à la surface. Cela rend la chimie des surfaces extrêmement importante pour déterminer leurs propriétés. D'un autre côté, les molécules sont caractérisées par une composition et une structure définies et les clusters diffèrent dans les deux cas. Les clusters peuvent être composés de n'importe quel nombre d'atomes ou de molécules.

La « structure la plus stable » dépend du nombre de particules qu'elle contient. Cependant, il est possible d'avoir de nombreuses structures locales stables pour un cluster de taille particulière dans une très petite fenêtre énergétique à partir de la structure la plus stable ou de l'état fondamental et celles-ci sont appelées « isomères ». Le nombre d'isomères augmente très rapidement avec le nombre d'atomes constituant les amas. Par conséquent, le nombre de minima locaux dans la surface d'énergie potentielle augmente de façon exponentielle avec le nombre d'atomes dans l'amas. Non seulement la structure, mais la

plupart des propriétés telles que l'énergie de liaison, la stabilité relative, l'espacement des niveaux d'énergie, le magnétisme et la liaison dépendent également du nombre d'atomes constituant l'amas [9, 10].

Qu'est-ce qui détermine la géométrie du cluster ?

La géométrie d'un cluster est principalement déterminée par deux facteurs clés : les forces interatomiques et l'énergie de surface. Ces facteurs influencent la disposition spatiale des atomes au sein du cluster et déterminent sa structure tridimensionnelle. Les forces interatomiques, telles que les liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques), jouent un rôle majeur dans la géométrie des clusters. Ces forces déterminent comment les atomes s'arrangent et se lient les uns aux autres pour minimiser l'énergie totale du système. Les atomes peuvent former des liaisons fortes, des liaisons faibles ou des interactions non liantes en fonction de leur configuration électronique et de leurs propriétés chimiques. Les clusters semi-conducteurs présentent une surface spécifique qui peut différer de celle du matériau en massif.

L'énergie de surface, qui dépend de la nature des atomes de surface et de leur coordination, joue un rôle important dans la géométrie du cluster. Les atomes en surface peuvent avoir une stabilité différente de celle des atomes à l'intérieur du cluster, ce qui peut entraîner des effets de reconstruction ou de relaxation de la surface. Ces changements de structure de surface influencent la géométrie globale du cluster.

D'autres facteurs, tels que la taille du cluster, la composition chimique, les conditions de croissance et les interactions avec l'environnement, peuvent également influencer la géométrie des clusters. Par exemple, les clusters de taille nanométrique peuvent présenter une géométrie plus déformée ou une structure de surface différente par rapport aux structures massives, en raison des contraintes de confinement et des effets quantiques.

La détermination précise de la géométrie des clusters est souvent réalisée par des méthodes de modélisation et de simulation, telles que la dynamique moléculaire, les calculs de structure électronique *ab initio* ou les approches de minimisation d'énergie. Mais à mesure que la taille du cluster augmente, le nombre de possibilités des isomères deviennent très importants, de sorte que la recherche de l'isomère le plus bas est une tâche très difficile. Les résultats expérimentaux, tels que la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique,

peuvent également fournir des informations sur la structure et la géométrie des clusters semi-conducteurs.

Etat de l'art : propriétés structurales et électronique de clusters de phosphore pur et dopés.

Au cours des dernières décennies, La science des clusters a suscité beaucoup d'intérêt en raison des propriétés physiques et chimiques spécifiques qui diffèrent généralement de celles de la masse. L'étude de la dépendance de taille des propriétés des petits agrégats, telles que les structures d'équilibre, les comportements électroniques et magnétiques, constitue un sujet intéressant et stimulant. En outre, la composition chimique et l'arrangement atomique sont, en plus de la taille et de la forme, de nouveaux paramètres qui peuvent être utilisés pour adapter et contrôler des propriétés invisibles dans des clusters hétérogènes [11].

L'élément phosphore est tout à fait unique car il présente une variété de phases structurales [12], y compris des phases cristallines, à savoir des structures orthorhombiques, pentagonales, rhomboédriques et des structures de phase amorphe ; sa couleur et ses propriétés dépendent de ses différentes phases. La plupart des phases structurales des solides de phosphore peuvent être considérées comme des superstructures construites par de petites sous-unités comme les clusters P₄, P₈ et P₉. Ainsi, il est très intéressant de révéler le mécanisme de croissance dépendant de la taille des amas de phosphore. La structure électronique de l'atome de phosphore est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, avec trois électrons non appariés en orbitale 3p qui sont disponibles pour la liaison. Le phosphore est connu pour former une large gamme de composés homoatomiques clusters [13].

Les géométries des amas de phosphore ont été largement étudiées par des travaux théoriques et expérimentaux [14-16, 18-21, 33, 41, 42,]. Parce que le phosphore est un matériau semi-conducteur important dans l'industrie de la microélectronique, et qu'il présente une variété de phases structurales [17]. Afin d'améliorer la stabilité des cages Phosphores, une voie possible est de localiser des atomes métalliques en substitution à la surface ou à l'intérieur du cluster, ce qui a été suggéré par de nombreuses études expérimentales et théoriques [19-37, 43-65]. Amas de phosphore cationique de ($n < 25$) ont été étudiés pour la première fois par Martin [18]. Ces amas ont été générés en éteignant la vapeur de phosphore rouge dans un faisceau d'hélium. Il a été clairement démontré que les spectres de masse enregistrés alternent entre une intensité de signal impaire et paire. Huang et coll. ont rapporté des spectres de masse

Introduction et motivation

d'amas de phosphore cationique et anionique générés par vaporisation laser directe du phosphore rouge [19, 14-16]. Les tailles maximales des clusters ont été étendues à 49 et 89 atomes, respectivement. Pour les deux grands ions de cluster et ($n \geq 25$), les ions avec $n = 8k + 1$ ($k \geq 3$) ont montré une plus grande intensité que leurs voisins. LR Maxwell et al [20], ont observé expérimentalement des amas de P_4 dans la phase vapeur du phosphore blanc. Les amas de P^+n (n jusqu'à 24) ont été observés expérimentalement dans la vapeur de phosphore rouge dans un faisceau d'hélium en 1986 [19]. Six ans plus tard, la formation en phase gazeuse d'amas de phosphore neutre et cationique a été synthétisée par vaporisation thermique [21]. En utilisant l'ablation laser, des amas de phosphore en phase gazeuse ont été générés et étudiés par spectrométrie de masse [22]. De grands anions des amas de phosphore jusqu'à $n = 500$ ont également été observés par Kong en utilisant un spectromètre de masse à transformé d'ions à cyclotron-résonance (FT ICR) [4]. Kong et al, ont également étudié différents anions d'amas de phosphore de $P-2m+1$ ($3 \leq m \leq 20$) à l'aide d'un spectromètre de masse FT ICR [22]. Les amas d'alliage Ni-P sont ancrés à la surface du nitrure de carbone polymère par une méthode de placage chimique, ce qui souligne que l'alliage Ni-P pourrait être une alternative potentielle au catalyseur de métal noble dans les réactions photo-catalytiques [23]. Recherche considérable des efforts ont été consacrés à la séparation électrochimique de l'eau utilisée pour produire de l'hydrogène. Des nanocatalyseurs à base de métaux de transition (Ni, Fe, Mn, Co, etc.) ont été développés comme substituts des métaux nobles pour la division de l'eau, notamment le MP_n [24, 25, 26], WP [27], FeP [28, 29], CoP [30, 31], Co_2P [32], qui montrent une excellente activité catalytique envers HER. Par exemple, le phosphure de nickel (Ni_xP_y) a été rapporté dans plus de dix rapports stœchiométriques, [30, 33, 34], tel que Ni_3P [35, 36], $Ni_{12}P_5$ [32], Ni_2P [37, 38, 39, 40], Ni_5P_4 [35, 41] et NiP_2 [42, 43] ont été évalués comme électro-catalyseurs HER (La réaction électrocatalytique de dégagement d'hydrogène) [44,45]. Quant aux prédictions théoriques, quelques tentatives ont été rapportées sur le P_n ($n=2-15$) [46], P^{+2n+1} avec ($n = 3$ à 6 atomes) [47], Fe_nP_m [48], N_nP_m [49], C_2P_4 [50], P_{n+1} et FeP_n ($n = 1-14$), etc, ont également été systématiquement étudiés à l'aide de diverses méthodes théoriques. En utilisant les potentiels interatomiques empiriques, ainsi qu'un potentiel de Morse tronqué, Stepanyuk et al. [51] ont étudié les petits amas de P-Ni de différentes tailles et ont montré que l'énergie de cohésion des petits amas de Ni-P dépend de la concentration en P. Plus récemment, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters P_{n+1} et FeP_n ($n = 1-14$) ont été étudiés par calcul DFT ab-initio [52].

Chapitre 1

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1.1 Introduction

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger, une des équations fondamentales de la mécanique quantique. Lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et ce pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites ab-initio (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) plus utilisées par les physiciens. Ces méthodes de simulation ab-initio, sont implémentées dans des codes de calcul. On compte aujourd'hui quelques dizaines de codes de calcul, chacun à ses propres spécificités techniques. Il existe des codes plus orientés vers la chimie, tandis que d'autres sont plus tournés vers la physique de la matière condensée. Ce chapitre décrit un état des lieux de l'application (ou des tentatives d'applications) de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et quelques méthodes (approximations) de calcul les plus connues.

1.2 L'équation de Schrödinger :

Les méthodes ab initio visent à prédire le traitement des propriétés structurales électronique et magnétique des matériaux à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique (équation de Schrödinger indépendante du temps [53]) à N corps.

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en R_n) (de charge Z_n et de masse M_n), et de N_e électrons (situés en r_i) en interaction coulombienne (atomes, molécules ou solides). On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme :

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$H \psi_n(r_i, R_n) = E_n \psi_n(r_i, R_n) \quad (1.1)$$

Où Ψ_n est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système. H est l'opérateur hamiltonien du système $\{N_n \text{ noyaux} + N_e \text{ électrons}\}$ et s'écrit d'une manière générale :

$$H = V_{\text{nucl-nucl}} + T_{\text{nucl}} + V_{\text{elec-nucl}} + V_{\text{elec-elec}} + T_{\text{elec}} \quad (1.2)$$

Avec:

- × $V_{\text{nucl-nucl}}$: Terme d'interaction noyaux-noyaux.
- × $V_{\text{elec-elec}}$: Terme d'interaction électron-électron.
- × T_{nucl} : Terme d'énergie cinétique des noyaux.
- × T_{elec} : Terme d'énergie cinétique des électrons.
- × $V_{\text{elec-nucl}}$: Terme d'interaction électron-noyaux.

En développant chaque terme, nous aurons :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (1.3)$$

m_i : La masse de l'électron i

M_α : La masse du noyau α

Z_α : Le numéro atomique du noyau α

r_i : La position de l'électron i

R_α : La position du noyau α

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Une solution exacte à l'équation (1.3) est impossible dans le cas des systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en évidence des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin d'obtenir une solution exacte ou approchée.

213 Approximation fondamentale

1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer (BOA)

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur l'approximation (BOA) [54]. Qui est un premier niveau d'approche des problèmes à plusieurs corps en mettant en évidence le grand écart entre la masse des noyaux (relativement plus lourds $M = 1800 * m$, donc mobilité plus réduite) et celles des électrons (plus légers, donc de plus grand mobilité). Autrement dit. Cette approximation repose sur l'idée selon laquelle le mouvement des noyaux peut être négligé, relativement à ceux des électrons, ce qui signifie que les noyaux seront traités comme immobiles.

Cette approximation est ainsi appliquée de manière à ramener le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) de départ au problème à électrons seuls (poly-électroniques) soumis à un champ externe créée par les noyaux. On aura donc un hamiltonien purement électronique. L'hamiltonien s'écrira dans ce cas sous la forme suivante :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (1.4)$$

L'équation d'onde du système s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.5)$$

Cependant, ce problème électronique dans l'équation (1.5) est toujours difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions e-e, et nécessitant des approximations supplémentaires qui doivent être les plus raisonnables possibles.

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1.3.2 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'équation de Schrödinger n'admet pas de solutions analytiques sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Toute la difficulté consiste en la description des électrons en interaction. L'approximation la plus simple est de considérer les électrons comme indépendants les uns des autres. En 1928, Hartree [55], fut le premier à proposer l'hypothèse du champ moyen c-à-d chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde totale $\psi (r_1, r_2, \dots, r_N)$ est remplacée par le produit direct de fonctions d'onde à une particule

$$\psi (r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1 (r_1) \psi_2 (r_2) \dots \psi_N (r_N) \quad (1.6)$$

Une solution à $H\Psi = E\Psi$ est donnée par tout état qui remplit la condition de stationnarité

$$\delta \left(\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right) = 0 \quad (1.7)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique

$$\left(-\nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon \psi_i(r) \quad (1.8)$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = V_N(r) + V_H(r) \quad (1.9)$$

Où $V_N(r)$ et $V_H(r)$ sont respectivement le potentiel du aux noyaux et le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons. Les deux termes sont exprimés par :

$$V_N(r) = -z \sum_R \frac{1}{|r - R|} \quad (1.10)$$

$$V_H(r) = -\int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} \quad (1.11)$$

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Avec :

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (1.12)$$

La relation entre la densité et le potentiel de Hartree $V_H(r)$ est donnée par l'équation de poisson :

$$\nabla^2 \psi_i = 4\pi \sum_{j=1, i \neq j}^N |\psi_j(r)|^2 \quad (1.13)$$

Le grand mérite de cette approche est de proposer une solution auto-cohérente est supposé non corrélé. En 1930, Fock [56], a montré que la fonction d'onde de Hartree (1.5) viole de principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non-local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde mono-électronique $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors remplacée par un déterminant dit de Slater.

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock [56].

$$\left(-\nabla_i^2 + v_N(r) + V_H(r)\right) \psi_i(r) + V_x \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \cdot \quad (1.15)$$

Où V_x est le terme d'échange ajouté

$$V_x \psi_i(r) = - \sum_{j \neq i} \int dr' \frac{\psi_i^*(r) \psi_i(r')}{|r-r'|} \psi_j(r) \cdot \quad (1.16)$$

Le système (1.14) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais elles sont moins précises pour les solides. Dans le cas d'un

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

métal, la méthode de Hartree-Fock conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock qui est effets de corrélations électroniques.

1.3.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Après l'approche de base proposée dans les années 1920 par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [57, 58], qui consiste à utiliser la densité électronique notée $\rho(r)$ qui ne dépend que de 3 variables à la place de la fonction d'onde qui dépend de $3N$ variables pour déterminer les propriétés d'un système de N électrons, les fondements de la DFT ont été formellement établie pour la première fois en 1964 par Hohenberg et Kohn, et se déclinent en deux théorèmes.

En premier temps prouvé que l'énergie totale est une fonctionnelle unique de la densité électronique, et ont montré que le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental a une particule. En clair, la densité électronique $\rho(r)$, et non plus la fonction d'onde, ne suffit à décrire les propriétés électroniques d'un système moléculaire à l'état fondamental (énergie, fonction d'onde ...). Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne pas alors la manière de calculer ρ sans connaître au premier la fonction d'onde du système : celui-ci ne permet donc pas d'accéder à l'énergie sans évaluation de la fonction d'onde. L'année suivante, les premiers à fournir une solution à ce problème sont alors Kohn et Sham, qui étendirent à la densité le principe variationnel.

1.3.4 Théorème de Hohenberg et Kohn

L'idée d'une densité de charge utilisée comme variable principale dans le formalisme de la DFT, permettant de reformuler le problème, est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Khon [59].

1.3.4.1 Théorème 1 :

Toutes les propriétés à l'état fondamental du système à N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$, en particulier l'énergie totale de l'état fondamental, peuvent être déterminées à partir uniquement de la densité électronique $\rho_0(r)$ associée au système. On peut donc définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique $E_{\text{HK}}[\rho]$ dite fonctionnel de Hohenberg-Kohn, telle que l'énergie électronique s'écrit :

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_{\text{elec}} + V_{\text{elec-elec}} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle \quad (1.17)$$

$$F_{HK}[\rho(r)] + \int v_{\text{ext}}(r)\rho(r) d^3r = F_{HK}[\rho(r)] + \hat{v}_{\text{ext}}[\rho]. \quad (1.18)$$

Où $F_{HK}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel extérieur.

1.3.4.2 Théorème 2 :

Pour tout potentiel externe V_{ext} , il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité de particules $\rho(r)$. La valeur qui minimise cette Fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental. La densité qui lui est associée est la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. Donc :

$$E[\rho_0(r)] = \min_{\rho} E[\rho] \quad (1.19)$$

On va minimiser la fonctionnelle énergie pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. Donc :

$$\left[\frac{dE[\rho]}{d\rho} = 0 \right] \quad (1.20)$$

En conséquence, il faut connaître seulement la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$ de la densité électronique du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont donc juste permis de voir le problème sous forme des fonctionnelles de la densité, mais ne donnent pas de méthodes explicites de résolution.

L'approche de Kohn-Sham permet de reformuler la théorie sous une forme pratique permettant d'envisager certaines approximations.

La théorie de Kohn-Sham est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un second système constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif [60].

L'énergie de système devient donc :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.21)$$

Où : $T_0[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $V_H[\rho(r)]$ désigne l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree., $V_{XC}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(r)]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres.

Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$.

c-à-d :

$$V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho] - T_0[\rho] + V[\rho] - V_H[\rho] \quad (1.22)$$

On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel trempent les électrons,

tel que

$$V_{eff}[\rho_e(\mathbf{r})] = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho_e(\mathbf{r})]. \quad (1.23)$$

On sait que ce problème se résout en considérant N_e équations aux fonctions d'onde monoatomiques $\phi_i(\mathbf{r})$ que l'on appellera états de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.24)$$

Avec ε_i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (1.25)$$

Finalement, Kohn et Sham ont remplacé le problème de départ pour calculer la densité $\rho(r)$ et l'énergie E .

$$\begin{cases} \hat{H}_i = E_i \psi_i \\ \rho(r) = \int |\phi_i^{ks}(r_1, r_2, \dots, r_{Ne})|^2 d^3r_2 \dots d^3r_{Ne} \end{cases} \quad (1.26)$$

Par le problème plus simple :

$$\begin{cases} \hat{H}_i \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \Leftrightarrow \left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}(r) \right] \phi_i^{ks}(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \\ \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \end{cases} \quad (1.27)$$

Le deuxième problème est plus simple car il consiste à résoudre une équation de Schrödinger à une seule particule.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente, ou self-consistent field (SCF) (*Fig. 1.1*). Afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations.

1. Commencer par une densité de départ pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
2. Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel effectif $V_{eff}(r)$ (d'échange-corrélation).
3. Calculer la matrice KS.
4. Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
5. Calculer la nouvelle densité.

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à L'étape 1. On mélange la densité de sortie et d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{i+1}^{int} = (1 - \alpha)\rho_i^{int} + \alpha\rho_i^{out} \quad (1.28)$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α le paramètre de mixage.

7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.

8. Calculer les propriétés ; fin du calcul.

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après :

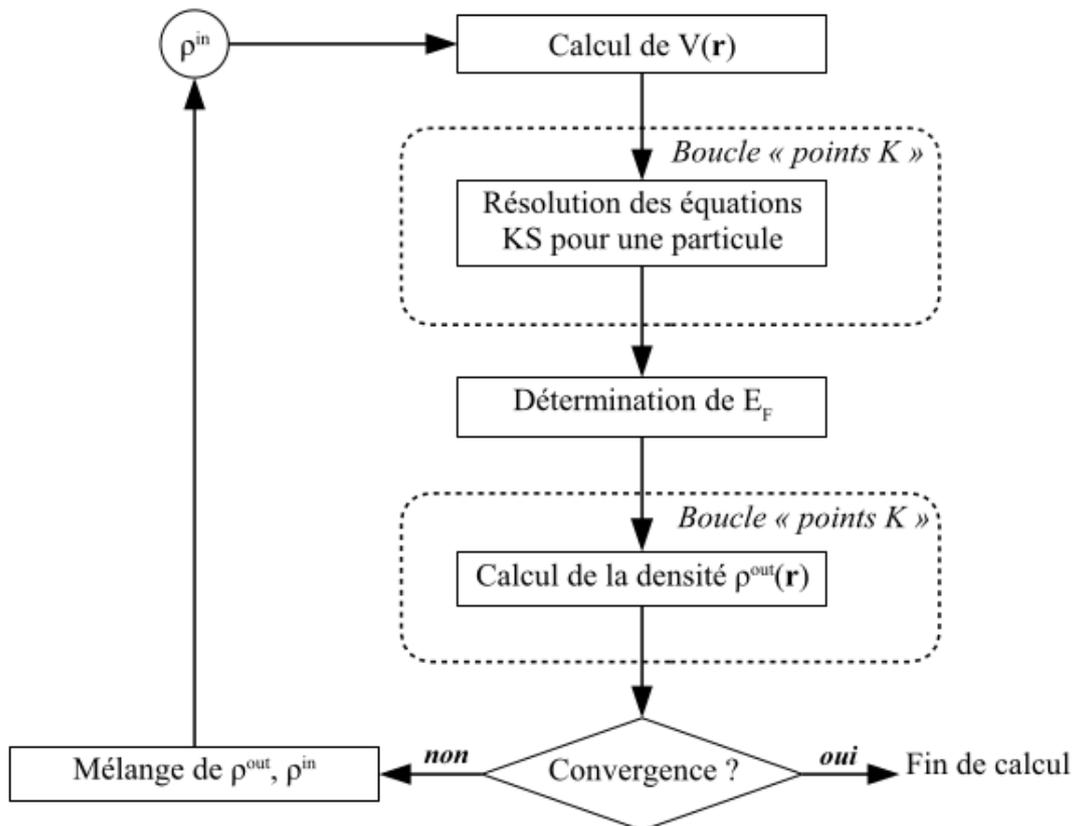


Figure 2.1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

différents systèmes. Les effets qui sont inclus dans le terme de la fonctionnelle d'échange-corrélation sont de trois catégories :

L'effet d'échange : encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet connu sous le nom du principe de Pauli, ne fait pas intervenir la charge de l'électron. La théorie de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ψ .

La corrélation de Coulomb : est due à la position de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

La correction de self-interaction : qui sert à corriger les erreurs induites par le fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et qui conduit à l'interaction d'un électron avec lui-même.

Dans l'expression de l'Hamiltonien de Kohn-Sham H_{KS} , l'inconvénient majeur de l'ignorance de la forme exacte est la fonction d'échange-corrélation $V_{XC}[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Le problème revient alors à chercher une expression approchée de celles-ci. Parmi les méthodes utilisées pour la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Nous allons maintenant décrire les approximations plus importantes.

1.3.5 Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ Kohn et Sham ont proposé en 1965 l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) [60], est utilisée comme un premier niveau d'approche pour le calcul des potentiels d'XC et des contributions énergétiques (énergies) correspondantes, pour des systèmes manifestant de très faibles variations de leurs densités (densité comme étant localement constante). L'idée de base d'une telle approche est liée au traitement du système poly-électronique inhomogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation peut alors s'écrire :

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (1.29)$$

Avec $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$, l'énergie d'échange et corrélation par électron. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme correspond à l'échange et un terme correspond à la corrélation, telle que :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (1.30)$$

Avec :

$$\varepsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.31)$$

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [61], ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $E_C^{LDA}(\rho(r))$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair la plus courante est celle connue sous le nom de VWN pour aboutir à une forme analytique de $E_C^{LDA}(\rho(r))$ sur la base de simulation Monte Carlo.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Malgré une relative simplicité, l'approximation de la densité locale donne de nombreux bons résultats comme l'énergie de liaison, propriétés structurales constante élastique, ...,etc, et certaines limites comme la force de liaison, des distances interatomiques, certains systèmes magnétiques, ...etc.

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité (l'approximation du gradient généralisé, GGA).

1.3.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA :Generalized Gradient Approximations) [62] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Elle a pour base principale l'introduction de la nonhomogénéité caractérisant les densités de charge des systèmes poly-électroniques réels à travers un remplacement de la densité d'énergie d'XC de la LDA $\varepsilon^{LDA}[\rho]$ par une densité

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

d'énergie $\varepsilon^{GGA}[\rho, \nabla\rho]$, dépendant non seulement de la densité de charge mais aussi du gradient de cette densité. Elle s'écrit alors :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr \quad (1.32)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA comme les gaps énergétiques et les propriétés magnétiques.

La partie échange est généralement la fonctionnelle de Becke (B). La partie corrélation est celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) et Ernzerhof (E) avec les variantes 86 et 91, d'où les mots-clés PBE, BLYP, BPW86 et BPW91 [63].

1.4 Modélisation moléculaire

1.4.1 Pseudo-potentiels

Nous venons de voir qu'il est conceptuellement possible, grâce à quelques approximations, de calculer au moins une observable physique de densité fondamentale d'un système de N_e électrons et de N_n noyaux atomiques. Il existe différentes méthodes basées sur la DFT qui permettent effectivement d'arriver jusqu'au résultat. Ces méthodes numériques imposent certaines restrictions sur ce que est peut réellement calculable. Il est trop long de décrire en détail toutes les méthodes possibles, utilisées en DFT. Nous nous concentrons ici sur la méthode que nous avons utilisée de nos calculs. Les atomes qui composent un cristal ou une molécule sont entourés de plusieurs couches électroniques. Les électrons du cœur ne sont pas affectés par le champ moyen généré par les noyaux voisins. En résulte donc que les électrons du cœur peuvent être remplacés par un potentiel effectif, dit pseudo-potentiel, voir la figure 2.2. Ces électrons sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes et donc un temps de traitement importantes. À l'inverse, les électrons de valence y sont très sensibles (réactifs). La majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'un atome sont dues aux électrons des couches périphériques. En se basant sur cette observation, l'approximation du cœur gelé peut être

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

considérée. Celle-ci consiste alors à regrouper les électrons de cœur et les noyaux dans un ion du cœur. Ainsi, l'énergie totale peut alors être calculée par résolution des équations de Kohn et Sham pour les électrons de valence uniquement.

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudo-potential à norme conservée ont été proposées par *Hamann et al*, en 1979 [64]. Ce pseudo-potential est basé sur la série d'approximations suivantes : La pseudo-fonction d'onde peut être développée sur une base d'ondes planes, elle doit être identique à la fonction d'onde de valence dans la région interstitielle, au-delà d'un rayon de coupure choisi R_C (figure 2.2), qu'elle ne présente aucun nœud et que les pseudo-potentials (les dérivées logarithmiques des pseudo-fonctions) soient égales, pour chaque moment orbital l , au-delà du rayon de coupure choisi R_{cl} .

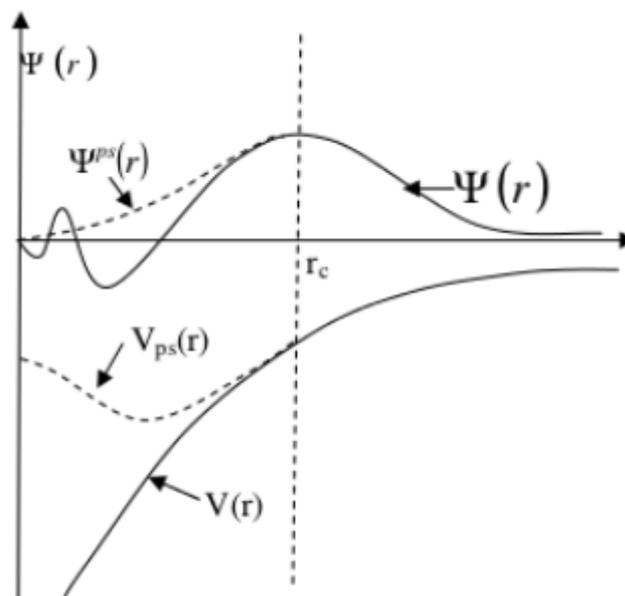


Figure 2.2 Illustration schématique du potentiel des électrons (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence) [65].

Il faut noter que la fonction d'onde et la valeur propre associée dépendent du moment angulaire l , ce qui signifie que le pseudo-potential devrait dépendre de l . Ce type de pseudo-potentials est dit "semilocal". Un $V_{PS}(r)$ étant généré pour chaque valeur de l .

La conservation de la norme trouve ses limites dans la représentation des orbitales de valence localisées où plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau.

Il existe deux types de pseudo-potentials, chacun ayant ses avantages et ses inconvénients :

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

- Le pseudo-potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [66]
- Les pseudo-potentiels « gaussiens à double espace » introduits par Goedecker et al [67-68]

Nous avons choisi d'utiliser des pseudo-potentiels de normes conservés pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

1.5 Différents algorithmes d'optimisation

2.5.1 La méthode de "steepest descent" :

Le premier plan de minimisation pouvant procéder une optimisation de géométrie, proposé par Wiberg [69] et utilise la méthode de la plus grande pente. 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. Ensuite on déplace tous les atomes sur une distance qui dépend de (dE/dri) , et ainsi de suite. Cet algorithme suivra donc la direction imposée par les forces interatomiques dominantes. Cependant, cette méthode aléatoire est généralement longue vers la fin de chaque cycle de minimisation et la convergence devient très lente au-delà des premiers cycles (phénomènes oscillants, remontée d'énergie).

En effet, la méthode consiste à rechercher la direction de plus grande pente au cours de laquelle la fonction d'onde décroît le plus rapidement. La direction suivie sera celle indiquée par l'opposé du gradient d'énergie, c'est-à-dire la direction de la plus grande pente de la fonction d'énergie, qui est la direction dans laquelle l'énergie diminue le plus vite, du moins localement.

1.5.2 La méthode du gradient conjugué :

Cette méthode, fondée sur le même principe que la précédente (direction opposée au gradient d'énergie), prend également en compte les étapes précédentes, afin de déterminer plus finement la direction et le pas [70].

Elle conserve une bonne efficacité, mais nécessite un temps de calculs importants lorsque la structure est éloignée d'un minimum énergétique, (un facteur 2 par rapport à "steepest descent").

Cadre théorique basé sur La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

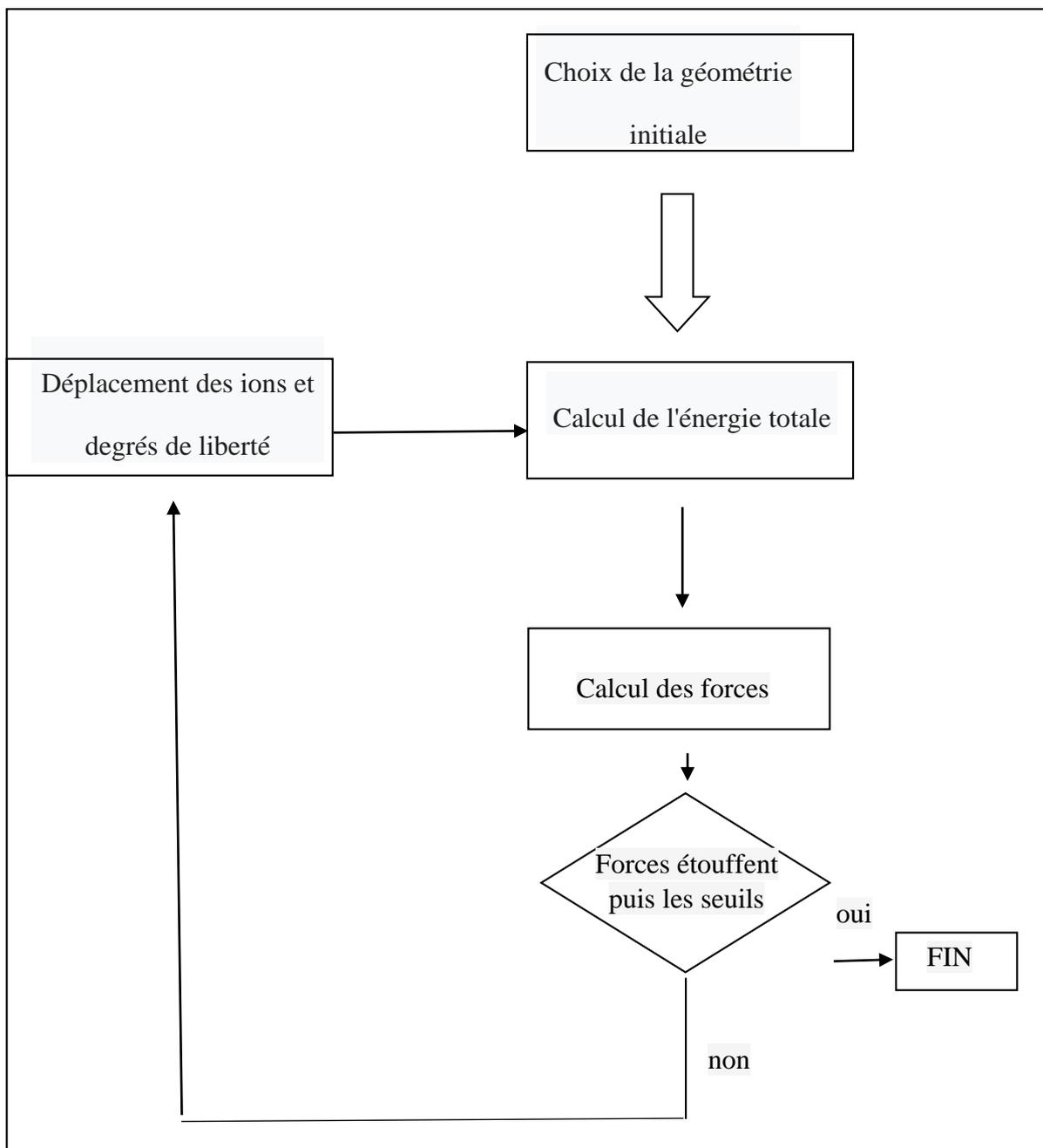


Figure 2.3 : Schéma de principe de la détermination de l'état d'équilibre le plus stable par dynamique moléculaire

Chapitre 2

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les structures et les propriétés électroniques et magnétiques des clusters purs P_{n+1} et MP_n ($M = Co, Ni$) dans le nombre d'atome $n = 1-24$, en remplaçant l'atome de Phosphore par l'atome de ($M = Cobalt, Nickel$) en utilisant des calculs la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Alors que la plupart des études sur les amas de phosphore se sont focalisées sur l'ion chargé positivement ou négativement, très peu d'études ont été consacrées aux espèces neutres de plus de 15 atomes. A notre connaissance, aucune étude antérieure n'a été rapportée dans la littérature sur la CoP_n , tandis que les clusters nickel-phosphore ont fait l'objet d'une étude par Stepanyuk et al. [71] consacrée aux structures de $Ni_{7-x}P_x$ ($x=0-4$) et $Ni_{13-x}P_x$ ($x=0-7$) en utilisant une modélisation empirique en potentiel. Dans ce travail, seules les substitutions d'atomes de Ni par des atomes de P des structures bipyramide Ni_7 et icosaédrique Ni_{13} ont été considérées.

2.2 Méthode de calcul

Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (DFT) telle qu'implémentée dans le package SIESTA [72, 73]. Les effets d'échange et de corrélation ont été calculés dans l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [74]. La norme conservant les pseudopotentiels de Troullier Martins [75] ont été utilisés avec un jeu de base double ζ (DZP) pour les atomes de P et un jeu de base double zêta avec fonction de polarisation ζ (DZP) pour les atomes de Co et Ni. La coupure d'énergie utilisée pour définir la grille de l'espace réel pour les calculs numériques impliquant la densité électronique est de 150 Ry. Une grande cellule cubique de 40 Å de longueur d'arête avec des conditions aux limites périodiques est prise afin d'éviter les interactions entre les amas voisins et l'approximation ponctuelle Γ ($k=0$) pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin est considérée. Les contraintes de symétrie et l'optimisation de la structure électronique ont été obtenues en résolvant les équations de Kohn–Sham de manière auto cohérente avec un critère de convergence de 1×10^{-4} u.a. L'analyse de population Mulliken a été utilisée pour obtenir les moments magnétiques de spin totaux de ces structures.

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

Un algorithme de gradient conjugué dans les forces de Hellmann Feynman a été utilisé pour les optimisations structurelles et les clusters ont été relâchés jusqu'à ce que les forces interatomiques soient inférieures à 10^{-3} eV/Å, sans aucune contrainte de symétrie. Le nombre d'isomères augmente très rapidement avec la taille du cluster et la recherche de l'isomère de plus faible énergie est une tâche très difficile. Ici, de nombreux isomères (~ 100) ont été relâchés pour chaque taille de cluster, en considérant plusieurs structures putatives, y compris des configurations à une, deux ou trois dimensions. Parmi elles, certaines structures initiales de clusters P_{n+1} et P_n dopés au métal ont été extraites de la littérature [4, 5, 46, 52]. De plus, les structures putatives des clusters CoP_n et NiP_n ont été obtenues par relaxation locale après la substitution d'un atome P par un atome de métal dans le cluster P_{n+1} pur d'origine. Cependant, la recherche de l'isomère de plus faible énergie ne peut pas inclure une procédure d'optimisation globale de la surface d'énergie potentielle, et nous ne pouvons pas être sûrs qu'il n'existe pas de structure plus stable que celles trouvées dans nos calculs. Dans la section suivante, nous discutons principalement des propriétés obtenues pour les meilleures structures calculées pour chaque taille de cluster. Les résultats pour les autres isomères sont donnés dans les documents supplémentaires.

La validité de la présente méthode de calcul a été testée sur les dimères P_2 , Co_2 et Ni_2 . Les longueurs de liaison calculées sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles (tableau 2.1).

Dimer	Ce travail	Valeur théoriques	Valeur Experimentale
P_2	1.944	1.874-1.923 ^a , 1.900 ^b 1.904 ^c , 1.905-1.997 ^d	1.893 ^{e,f}
Co_2	2.241	2.127 ^g , 2.144 ^g , 2.50 ^h	2.31 ⁱ
Ni_2	2.168	2.15 ^j , 2.111 ^k , 2.148 ^l	2.1545 ± 0.0004^m

Table 2.1 Longueur de liaison des dimères P_2 : comparaison avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles.

^a [76], ^b [46], ^c [77], ^d [4], ^e [78], ^f [79], ^g [80], ^h [81], ⁱ [82], ^j [83], ^k [84], ^l [85], ^m [86]

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n **2.3 Résultats et discussion**

Le premier objectif de l'investigation par simulation atomistique d'amas est de déterminer l'état fondamental des structures initiales, ce qui nous permettra ensuite de dévoiler les autres propriétés. Pour commencer, nous avons examiné les clusters de Phosphore dopés et les avons comparés aux clusters purs relaxés, et s'il y a des changements importants ou remarquables, nous essaierons de comprendre l'origine de cette évolution afin de comprendre les phénomènes qui se produisent, de sorte que, pour apporter l'amélioration la plus marquante et gérer un moyen utile d'être en retrait.

2.3.1 Propriétés structurelles

Les structures les plus stables de P_{n+1} , CoP_n et NiP_n des clusters sont représentés respectivement sur les Figures 2.1, 2.2 et 2.3. Tandis que les Tableaux 2.2, 2.3 et 2.4 donnent des informations comme le groupe de ponctuel, les écarts HOMO–LUMO $\Delta E(eV)$, les énergies de liaison par atome E_b (eV/atome), le potentiel d'ionisation vertical VIP (eV), l'affinité électronique verticale VEA (eV), la dureté chimique η (eV), les longueurs moyennes des liaisons P – P et M – P et les moments magnétiques de spin totaux. Des informations sur d'autres isomères de faible énergie peuvent être trouvées dans les documents supplémentaires (figures S1, S2, S3 et tableaux S1, S2, S3).

Pour les clusters P_{n+1} purs, la plupart des structures de l'état fondamental pour la taille $n \leq 14$ sont similaires à celles des travaux antérieurs [52]. Le dimère P_2 a une longueur de liaison de 1.944 Å et une énergie de liaison de 1,979 eV par atome. La distance interatomique calculée surestime légèrement la valeur expérimentale de 1,893 Å (tableau 1). L'énergie la plus basse de P_3 est un triangle isocèle avec des longueurs de liaison moyennes de 2,191 Å. Dans le cas de l'amas P_4 , la structure pyramidale triangulaire tétraédrique (symétrie T_d) est obtenue en accord avec les résultats antérieurs de Wang et al. [1, 52, 76]. L'état fondamental du pentamère P_5 est une structure quasi-pentagonale de symétrie C_{2v} avec des longueurs de liaison moyennes de 2,141 Å et une énergie de liaison de 2,840 eV/atome avec une configuration de spin triplet. Les structures actuelles des clusters P_3 , P_4 et P_5 ont été déjà obtenue par Wang et al. [76] et Guo et al. [5].

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

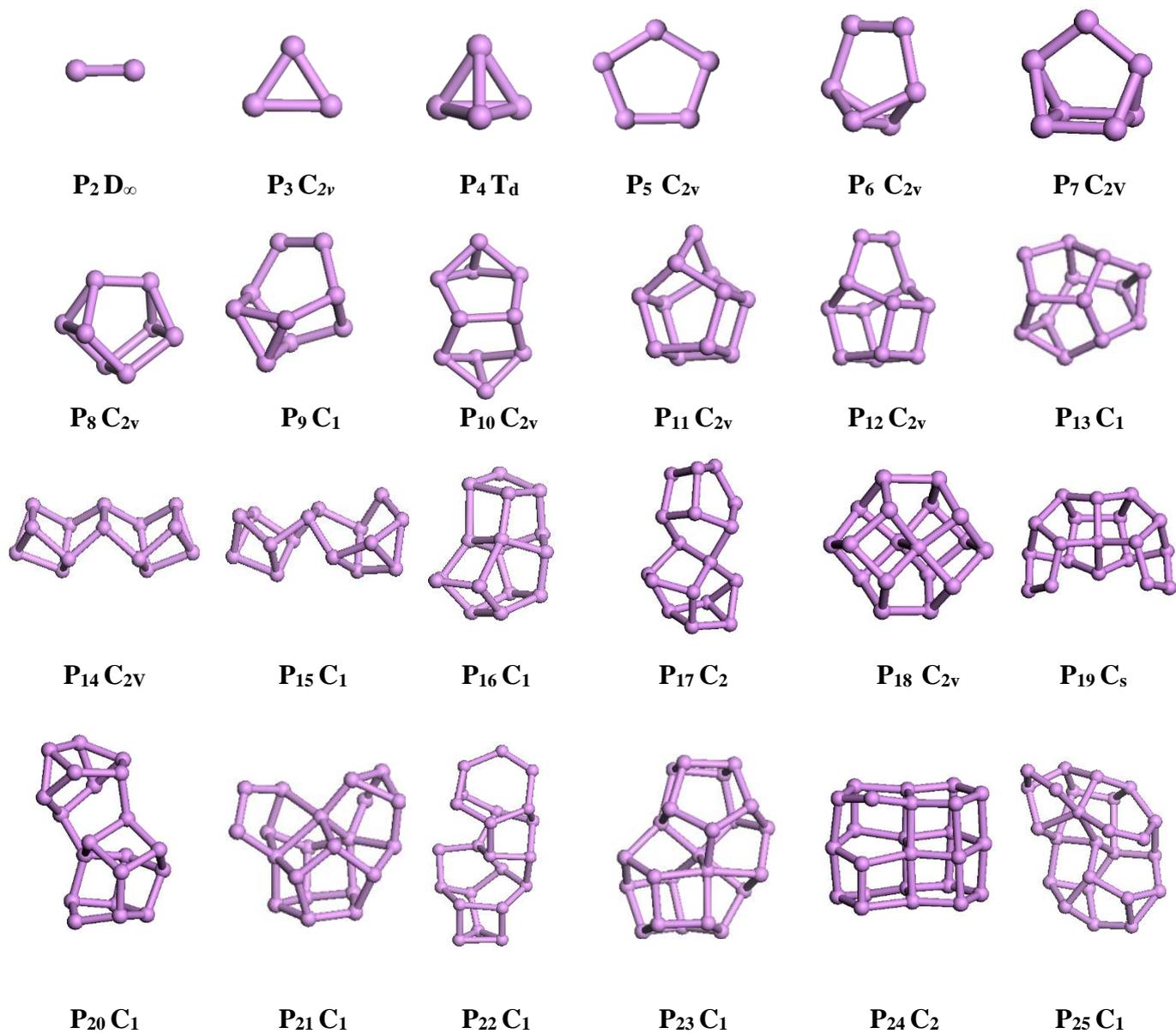


Figure 2.1 Structures de basse énergie correspondant aux clusters P_{n+1} ($n=1-24$).

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

Cluster P_{n+1}	Symmetry	(eV/atom)	ΔE (eV)	μ (μ_B)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	a_{P-P}
P ₂	D _∞	1.979	3.416	0.000	10.723	0.198	10.525	1.944
P ₃	C _{2v}	2.532	2.424	1.000	8.618	0.831	7.787	2.191
P ₄	Td	3.132	4.786	0.000	9.489	1.183	8.306	2.253
P ₅	C _{2v}	2.840	0.527	1.000	8.521	2.939	5.582	2.141
P ₆	C _{2v}	3.034	0.585	0.000	8.147	1.529	6.618	2.247
P ₇	C _{2v}	3,089	1.311	1.000	7,788	2.372	5,416	2.265
P ₈	C _{2v}	3,170	2,925	0.000	7,804	1.052	6.752	2.283
P ₉	C ₁	3,110	1.126	1.000	7,389	2,426	4.963	2.332
P ₁₀	C _{2v}	3,221	2,666	0.000	7,895	1.012	6.883	2.265
P ₁₁	C _{2v}	3,133	1,514	1.000	7,355	2,943	4.412	2.285
P ₁₂	C _{2v}	3.158	1.196	0.000	7,506	1,950	5.556	2.271
P ₁₃	C ₁	3,177	0.838	1.000	7,389	2,738	4.651	2.264
P ₁₄	C _{2v}	3,259	2,072	0.000	7,668	1,896	5.772	2.407
P ₁₅	C ₁	3,215	1.400	1.000	6,885	2.492	4.393	2.400
P ₁₆	C ₁	3,204	1.221	0.000	7.133	2.104	5,029	2.310
P ₁₇	C ₂	3.193	0.553	1.000	6.683	2.715	3.968	2.274
P ₁₈	C _{2v}	3.205	0.902	0.000	6.879	2.346	4.533	2.445
P ₁₉	C _s	3,220	0.447	1.000	6,305	2,762	3.543	2.284
P ₂₀	C ₁	3,192	1.290	0.000	6,816	2,062	4.754	2.434
P ₂₁	C ₁	3,195	0.488	1.000	6,687	3.085	3.602	2.366
P ₂₂	C ₁	3.205	0.948	0.000	7.031	2.375	4.656	2.356
P ₂₃	C ₁	3.226	0.563	1.000	6.549	3.010	3.539	2.385
P ₂₄	C _{2h}	3,145	0,974	0.000	6,780	2,233	4.547	2.346
P ₂₅	C ₁	3.167	0.413	1.000	6.060	2.484	3.577	2.396

Tableau 2.2 Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les meilleurs isomères des clusters P_{n+1} (n=1-24).

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

Pour les clusters P_{6-10} , les structures actuelles ont été discutées dans notre calcul précédent [52] : une structure de type cunénique avec une symétrie C_{2v} pour P_6 , une structure pentagonale déformée pour P_7 , une structure cunénique avec une symétrie C_{2v} pour P_8 , une structure similaire prolata et prolata P_9 et P_{10} respectivement. Dans le cas des clusters P_{11} , P_{12} et P_{13} , de nouvelles structures ont été obtenues comparativement à celles rapportées dans la littérature. Les structures de P_{11} et P_{12} sont basées sur une structure bi-pentagonale déformée sur laquelle un atome, ou un dimère P_2 , est situé sur un site de pont.

P_{13} a une structure à faces pentagonales en forme de cage vide dans laquelle la liaison PP moyenne est de 2,44 Å. Pour P_{14} et P_{15} , les structures allongées sont obtenues comme les meilleurs isomères. Une structure allongée formée par la combinaison de structures cubiques et bi-pentagonales déformées s'avère être le meilleur isomère pour P_{16} . La structure de P_{17} présente une forme allongée composée de deux sous-structures similaires à base pentagonale. Pour le cluster P_{18} , une structure de cage presque sphérique sans aucun atome de noyau est obtenue comme meilleur isomère. Une structure allongée déformée avec une symétrie C_s est obtenue pour l'amas P_{19} . Pour les clusters plus grands, des structures allongées sans aucune symétrie sont observées pour les clusters P_{20} , P_{22} et P_{25} , tandis que des structures plus compactes avec des symétries C_1 et C_{2h} sont les meilleurs isomères pour les clusters P_{21} et P_{24} . P_{20} est l'amas le plus stable dans la gamme de taille considérée ici avec une énergie de liaison de 2,523 eV/atome. La structure P_{24} est grossièrement composée de trois couches de double pentagone P_8 .

L'isomère le plus stable de MP_n ($M=Co, Ni, n=1-24$) diffère de celui des P purs correspondants $n+1$ à $n=4$, illustrant les changements induits par l'atome métallique. On s'attend à ce que les propriétés structurales dépendent de la nature de l'impureté. Cependant, les structures les plus stables des clusters CoP_n sont généralement quelque peu similaires à celles des clusters NiP_n pour la plus petite taille ($n \leq 7$), et l'atome de métal est situé sur des sites hautement coordonnés, de sorte qu'il forme une liaison avec presque tous les P atomes. Pour les clusters plus grands, les structures dépendent d'avantage du métal.

Les dimères CoP et NiP , la longueur de liaison calculée est respectivement de 2,116 Å et 2,154 Å, tandis que l'énergie de liaison est de 1,425 eV/atome et 1,571 eV/atome, bien inférieure à la valeur de 1,979 eV/atome obtenue pour le dimère P_2 (tableau 1). Pour CoP_2 , NiP_2 , on trouve un triangle isocèle. Leur énergie de liaison de 2,345 et 2,662 eV/atome est

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

supérieure à celle de leurs clusters P_3 purs correspondants. La longueur de la liaison Ni-P de 2,156 Å est inférieure à celle de la longueur de la liaison Co-P (2,235 Å). Contrairement à la pyramide triangulaire tétraédrique des clusters P_4 , la structure de l'état fondamental des clusters MP_3 est un losange centré avec une symétrie C_{2v} et les énergies de liaison sont de 2,669 et 2,865 eV/atome pour CoP_3 et NiP_3 , respectivement.

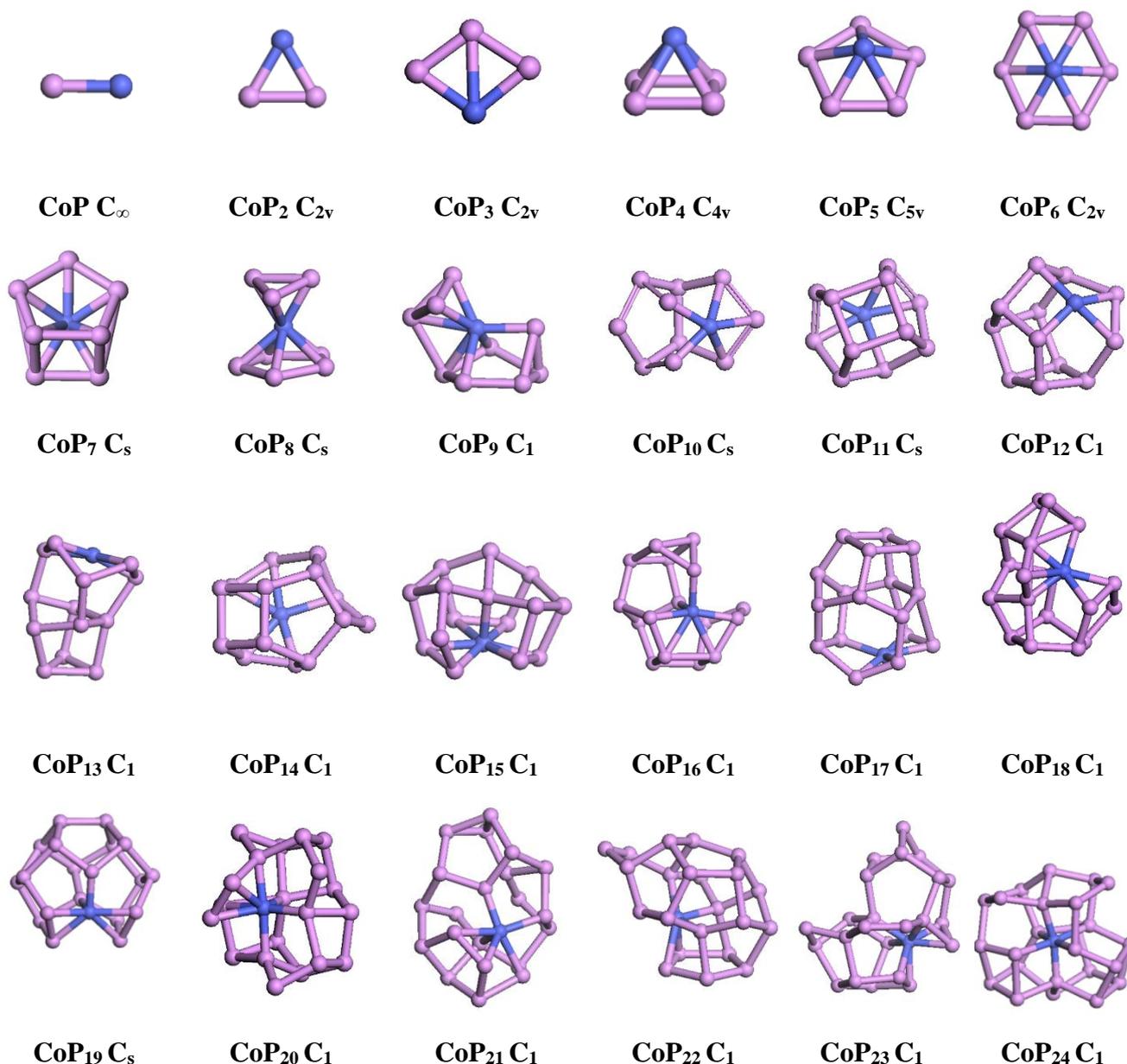


Figure 2.2 Structures de basse énergie correspondant pour les clusters CoP_n ($n=1-24$).

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

Cluster CoP_n	Symmetry	E_b (eV/atom)	ΔE (eV)	μ (μ_B)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	a_{P-P} (Å)	a_{P-Co} (Å)
CoP1	C_∞	1.425	1.369	4.000	7.900	0.749	7.151	////////	2.116
CoP2	C_{2v}	2.345	0.351	3.000	6.626	0.789	5.837	2.137	2.235
CoP3	C_{2v}	2.669	1.585	4.000	7.649	1.265	6.384	2.163	2.353
CoP4	C_{4v}	2.880	1.166	3.000	7.973	1.614	6.359	2.253	2.379
CoP5	C_{5v}	3.032	1.743	3.000	6.960	2.084	4.876	2.203	2.439
CoP6	C_{2v}	3,091	1,712	3.000	6,934	1,885	5.049	2.230	2.366
CoP7	C_s	3,249	1,322	2.000	7.422	1,791	5.631	2.272	2.409
CoP8	C_s	3,331	1,246	1.000	7.454	2.281	5.173	2.289	2.395
CoP9	C_1	3,279	1,373	2.000	7.213	1,910	5.303	2.297	2.508
CoP10	C_s	3,253	1,709	1.000	7.140	1,622	5.518	2.323	2.541
CoP11	C_s	3,322	1,449	2.000	7.125	1,709	5,416	2.294	2.460
CoP12	C_1	3,221	0,796	3.000	7.071	2,807	4.264	2.327	2.432
CoP13	C_1	3,290	1,164	2.000	6,950	2,345	4.605	2.270	2.485
CoP14	C_1	3,233	0,900	3.000	6,757	2,971	3,786	2.280	2.425
CoP15	C_1	3,294	1,089	2.000	6,826	2,558	4.268	2.442	2.371
CoP16	C_1	3,302	0,955	3.000	7.004	2,926	4.078	2.280	2.410
CoP17	C_1	3,262	1,186	2.000	7.063	2,679	4.384	2.350	2.359
CoP18	C_1	3,283	0,489	1.000	6,664	2,806	3.858	2.417	2.414
CoP19	C_s	3,323	0,878	2.000	6,652	2,782	3,870	2.372	2.362
CoP20	C_1	3,292	0,300	1.000	6,774	3,028	3.746	2.496	2.303
CoP21	C_1	3,317	0,810	2.000	6.381	2,595	3.786	2.479	2.330
CoP22	C_1	3,292	0,692	1.000	6,693	2,653	4,040	2.326	2.333
CoP23	C_1	3,280	0,578	0.000	6,806	2,802	4.004	2.393	2.326
CoP24	C_1	3,327	0,381	1.000	6.598	3.035	3.563	2.457	2.240

Tableau 2.3 Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), dureté chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) et a_{P-Co} (Å) pour les meilleurs isomères des clusters CoP_n ($n=1-24$).

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

Les structures sont quelque peu similaires pour $n=4-7$: une pyramide à base carrée avec une symétrie C_{4v} pour les clusters CoP_4 et NiP_4 . Pyramide à base pentagonale avec symétrie C_{5v} pour MP_5 et pyramide à base hexagonale déformée avec symétrie C_{2v} pour CoP_6 et symétrie C_2 pour NiP_6 .

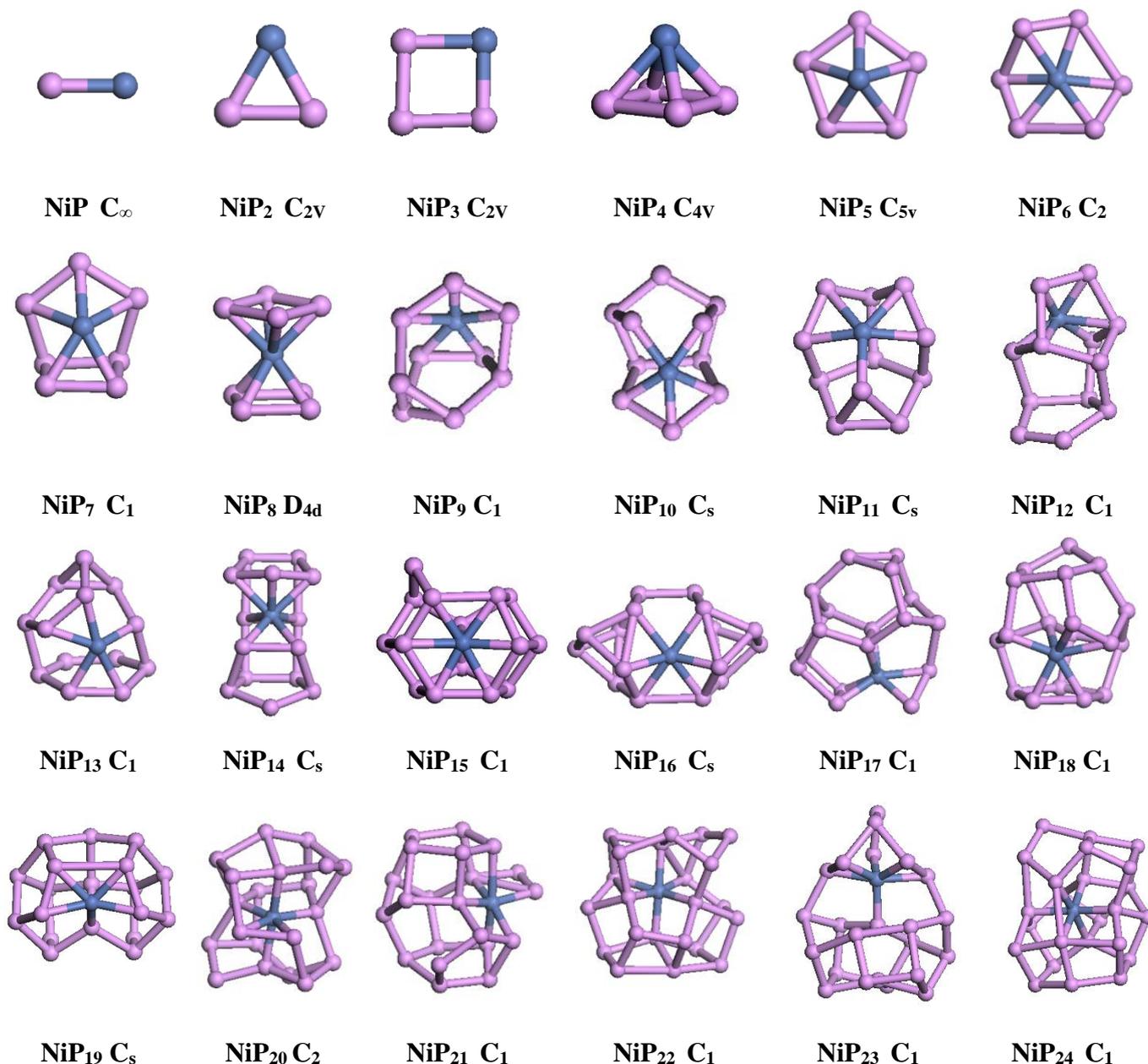


Figure 2.3 Structures de basse énergie correspondant pour les clusters NiP_n ($n=1-24$).

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

La structure de MP_7 peut être vue comme un MP_2 triangulaire coiffant la structure P_5 à base pentagonale. Pour $n=8$, Co relie un triangle et un pentagone, tandis que Ni relie deux carrés, aboutissant dans les deux cas à une structure où l'atome de métal occupe une position centrale. Pour le cluster CoP_9 , une structure de type prolata déformée avec des lavers 3-4-3 sans aucune symétrie est obtenue comme meilleur isomère. En revanche, une cage de même forme sphérique sans aucun atome de noyau est obtenue pour NiP_9 . Une structure prolata similaire avec l'atome M à la surface de la cage et la symétrie C_s sont obtenues comme meilleurs isomères pour les clusters CoP_{10} et NiP_{10} . Dans le cas de $n = 11$, des structures de cages quasi-sphériques avec une symétrie C_s sont obtenues pour les clusters CoP_{11} et NiP_{11} .

Dans le cas des clusters MP_{12} , des structures différentes sont obtenues comme le meilleur isomère dans les deux espèces structure allongée avec symétrie C_1 pour NiP_{12} et structure sphérique en forme de cage sans atome de noyau et avec symétrie C_1 pour CoP_{12} . Des structures différentes sont également obtenues dans le cas de MP_{13} pour les deux espèces toutes deux à symétrie C_1 . Un étirement plus prononcé est observé dans CoP_{13} par rapport aux clusters NiP_{13} . Le même comportement dans les clusters MP_{12} est observé dans le MP_{14} . Le cluster NiP_{14} favorise la structure allongée avec la symétrie C_s tandis que CoP_{14} adopte la structure sphérique en forme de cage sans aucun atome de noyau et la symétrie C_1 . Des structures en forme de cage compactes presque sphériques avec une symétrie C_1 sont observées pour les meilleurs isomères des clusters CoP_{15} et NiP_{15} . L'atome M dopant tend à se déplacer vers la position centrale dans la cage, avec un degré plus prononcé dans le cas des clusters NiP_{15} . L'atome de Ni encapsulé au centre de la cage s'avère être le meilleur isomère de NiP_{16} avec une symétrie C_s . Cependant une structure allongée similaire avec un atome de Co situé en position périphérique avec une symétrie C_1 est obtenue pour le meilleur isomère CoP_{16} . Dans le cas des clusters MP_{17} et NiP_{18} , les isomères les plus stables adoptent des structures en forme de cage avec une symétrie C_1 . La structure en cage des clusters NiP_n est généralement plus compacte et l'atome Ni occupe une position centrale dans la cage, contrairement aux clusters CoP_n où l'atome Co privilégie une position périphérique. Cependant, une structure allongée avec une symétrie C_1 est obtenue pour le cluster CoP_{18} .

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

Cluster NiP_n	Symmetry	E_b (eV/atom)	ΔE (eV)	μ (μ_B)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	a_{P-P} (Å)	a_{P-Ni} (Å)
NiP ₁	C _∞	1.571	1.303	1.000	8.031	0.290	7.741	////////	2.154
NiP ₂	C _{2v}	2.662	0.874	0.000	7.628	0.053	4.593	2.071	2.156
NiP ₃	C _{2v}	2.865	1.097	1.000	7.167	0.736	4.175	2.397	2.481
NiP ₄	C _{4v}	2.893	2.226	0.000	7.558	2.003	5.555	2.254	2.322
NiP ₅	C _{5v}	3.301	0.585	1.000	7.526	1.794	4.253	2.205	2.348
NiP ₆	C ₂	3,183	1,274	0.000	7,854	1,645	6,209	2,379	2,331
NiP ₇	C ₁	3,306	0,919	1.000	7,401	2,155	5,246	2,420	2,435
NiP ₈	D _{4d}	3,354	2,045	0.000	8,094	1,554	6,540	2,544	2,361
NiP ₉	C ₁	3,341	0,837	1.000	7,258	2,496	4,762	2,328	2,340
NiP ₁₀	C _s	3,322	1,579	0.000	7,396	1,527	5,869	2,424	2,282
NiP ₁₁	C _s	3,346	0,569	1.000	7,404	2,783	4,621	2,289	3,374
NiP ₁₂	C ₁	3,326	1,084	0.000	7,445	2,280	5,165	2,257	2,319
NiP ₁₃	C ₁	3,271	0,829	1.000	7,033	2,819	4,214	2,324	2,304
NiP ₁₄	C _s	3,326	1,491	0.000	7,240	1,924	5,316	2,374	2,361
NiP ₁₅	C ₁	3,329	0,397	1.000	6,654	2,623	4,032	2,469	2,362
NiP ₁₆	C _s	3,337	1,472	0.000	7,127	2,068	5,059	2,336	2,385
NiP ₁₇	C ₁	3,340	1,140	1.000	6,756	2,347	4,409	2,337	2,313
NiP ₁₈	C ₁	3,298	0,441	0.000	6,842	3,063	3,779	2,396	2,346
NiP ₁₉	C _s	3,353	0,658	1,000	6,975	3,005	3,970	2,262	2,294
NiP ₂₀	C ₂	3,300	0,961	0.000	6,807	2,366	4,441	2,530	2,482
NiP ₂₁	C ₁	3,283	0,573	1.000	6,450	3,031	3,419	2,410	2,353
NiP ₂₂	C ₁	3,365	1,410	0.000	6,959	2,148	4,811	2,461	2,282
NiP ₂₃	C ₁	3,296	0,748	1.000	6,522	2,946	3,576	2,489	2,404
NiP ₂₄	C ₁	3,323	0,937	0.000	6,703	2,403	4,300	2,471	2,312

Tableau 3.4 Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), dureté chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) et a_{P-Ni} (Å) pour les meilleurs isomères des clusters NiP_n (n=1-24).

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

Dans le cas des amas MP_{19} , nous avons obtenu une structure de type cage sphérique avec une symétrie C_s pour les deux espèces. Cependant, NiP_{19} présente une structure plus compacte puisque l'atome de Ni est plus proche de la position centrale. Pour $n = 20$, une structure de type cage avec un atome central M au centre de la cage est observée comme le meilleur isomère de CoP_{20} et NiP_{20} . De $n=21$ à $n=24$, les clusters MP_n adoptent une structure compacte sans symétrie de grande taille (C_1) où l'atome M est entouré d'atomes de phosphore. Ni et Co sont généralement liés à 6 atomes de P.

2.3.2 Propriétés électroniques

2.3.2.1 Énergie de liaison

L'énergie de liaison moyenne par atome des clusters P_{n+1} et MP_n est calculée en utilisant les formules suivantes :

$$E_b(P_{n+1}) = ((n+1)E(P) - E(P_{n+1})) / (n+1), \quad (2.1)$$

$$E_b(MP_n) = (nE(P) + E(M) - E(MP_n)) / (n+1), \quad (2.2)$$

Où $E(P)$ et $E(M)$ sont l'énergie totale de P libre et $M = Co, Ni$ respectivement, $E(P_{n+1})$ et $E(MP_n)$ sont les énergies totales de P_{n+1} et leur MP_n correspondant respectivement. Les énergies de liaison calculées pour tous les clusters sont rapportées dans les tableaux 2.2 à 2.4 et leur évolution par rapport à la taille des clusters est tracée sur la figure 2.4. Comme prévu, l'énergie de liaison augmente généralement avec la taille, ce qui signifie que le cluster peut gagner de l'énergie au cours du processus de croissance. Après une augmentation brutale de la taille $n=1$ à $n=6$, on observe un plateau de saturation avec un comportement oscillant de $n=7$ à $n=24$. Des pics prononcés dans les énergies de liaison des clusters MP_n sont observés à $n = 5, 8, 19$ et 22 pour NiP_n et à $n = 8, 11$ et 19 pour CoP_n , ce qui implique que ces clusters sont plus stables que les autres clusters voisins pour chaque espèce. Sauf pour les très petits clusters ($n < 3$), les énergies de liaison des clusters MP_n dopés sont beaucoup plus grandes que celles des clusters P_{n+1} purs correspondants. Ceci prouve que le dopage $M =$ atome Co, Ni améliore généralement la stabilité des agrégats de phosphore. De plus, les clusters NiP_n sont généralement plus stables que les clusters CoP_n correspondants. Le résultat peut être lié aux

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

propriétés structurales des deux systèmes. En effet, l'atome dopant de Ni tend à favoriser les positions endoédriques dans la cage P_n , en particulier dans les amas de grande taille, tandis que l'atome de Co préfère les positions périphériques. Le nombre de premiers voisins, puis les liaisons chimiques, sont plus grands avec Ni. Selon les tableaux 2.2, 2.3 et 2.4 montrant les longueurs moyennes des liaisons a_{P-P} , a_{Co-P} et a_{Ni-P} dans les clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n respectivement. Pour NiP_6 et NiP_{12} , les distances Ni P obtenues dans nos travaux (2,331 et 2,319 Å) sont un peu plus grandes que les valeurs prédites dans les modélisations empiriques précédentes (2,17 et 2,08 Å) [71]. Nous observons que les distances moyennes de liaison a_{Ni-P} dans NiP_n sont généralement inférieures à une distance de liaison $Co-P$ dans les clusters CoP_n . La distance plus courte entre l'atome Ni et leurs atomes P voisins renforce encore la liaison chimique.

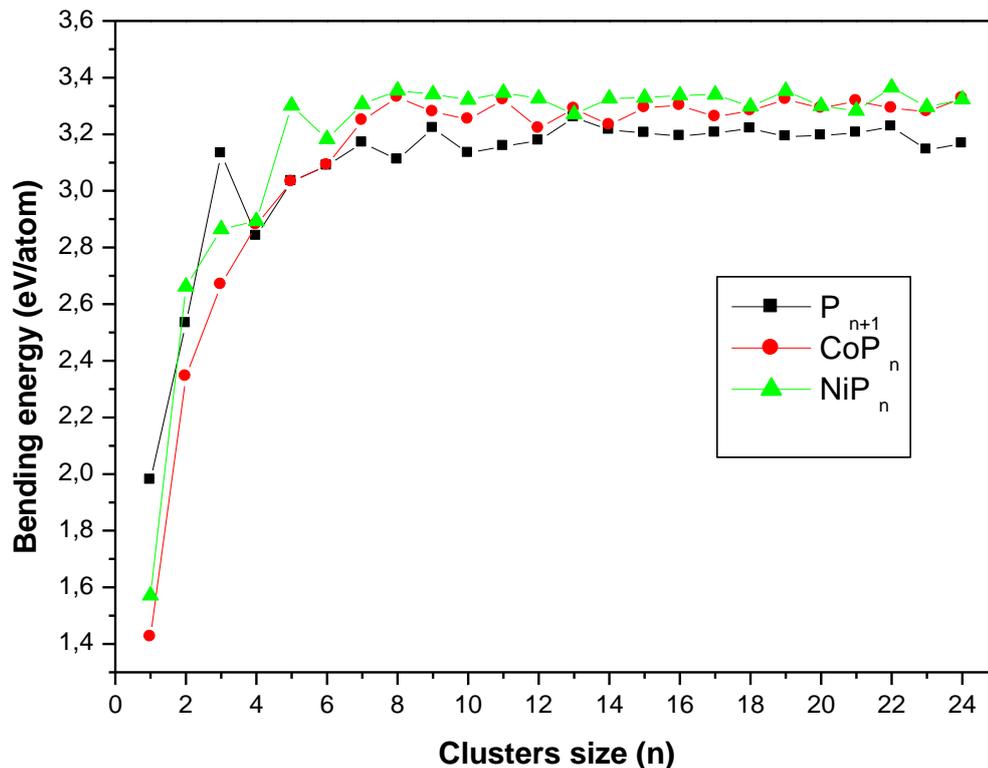


Figure 2.4 : Énergie de liaison (eV/atome) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n , et NiP_n ($n=1-24$).

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

2.3.2.2 Différence d'énergie de second ordre

En physique des amas, il est bien connu que la différence d'énergie du second ordre ($\Delta_2 E$) est une grandeur sensible qui peut refléter la stabilité relative des amas correspondants. Une valeur positive élevée de $\Delta_2 E$ indique que l'amas est particulièrement stable et que la perte d'un atome nécessite une énergie élevée. Il est défini comme

$$\Delta_2 E(P_{n+1}) = E(P_{n+2}) + E(P_n) - 2E(P_{n+1}), \quad 2.3)$$

$$\Delta_2 E(MP_n) = E(MP_{n+1}) + E(MP_{n-1}) - 2E(MP_n), \quad 2.4)$$

Où E est l'énergie totale du système concerné. L'évolution de la taille de $\Delta_2 E$ pour les structures de plus basse énergie de P_{n+1} et MP_n est représentée sur la figure 2.5. Pour les deux espèces MP_n , les pics positifs prononcés de $\Delta_2 E$ sont observés à $n = 11, 13, 19$ et 21 pour CoP_n , et à $n = 5, 19$ et 22 pour NiP_n , ce qui indique que ces clusters sont plus stables que les voisins. Ces pics correspondent aux maxima locaux précédemment observés dans les énergies de liaison des clusters MP_n .

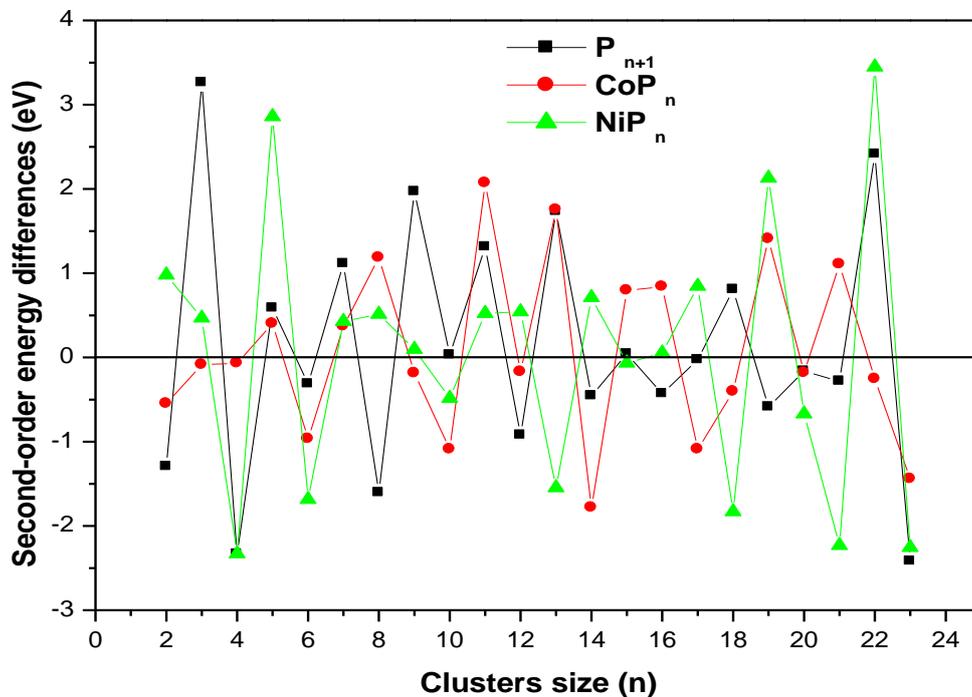


Figure 2.5 : Différence d'énergie de second ordre (eV) des structures d'énergie les plus basses des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

2.3.2.3 Écarts HOMO-LUMO

L'écart HOMO-LUMO des clusters est défini comme la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO). Il est souvent considéré comme un bon indicateur de la stabilité électronique puisqu'un écart important peut indiquer que l'amas est peu réactif et plus stable. Les écarts HOMO-LUMO sont rapportés dans les tableaux 2.2, 2.3 et 2.4 et leur dépendance à la taille est illustrée à la figure 2.6. Un comportement oscillant avec quelques valeurs locales prononcées est observé pour toutes les espèces. Des pics locaux prononcés sont observés à $n = 4, 8, 14, 10, 14, 16$ et 22 pour les clusters NiP_n et à $n = 5, 10, 17, 19$ et 21 pour CoP_n , indiquant que ces clusters sont moins réactifs et chimiquement plus stables. De plus, les écarts HOMO-LUMO sont généralement plus petits pour les clusters MP_n ($M = Co, Ni$) dopés que ceux du cluster P_{n+1} pur correspondant, ce qui indique que les atomes métalliques dopants peuvent augmenter l'activité chimique des clusters. Les très faibles écarts observés pour les clusters NiP_{15} , CoP_2 et CoP_{20} indiquent un fort caractère métallique.

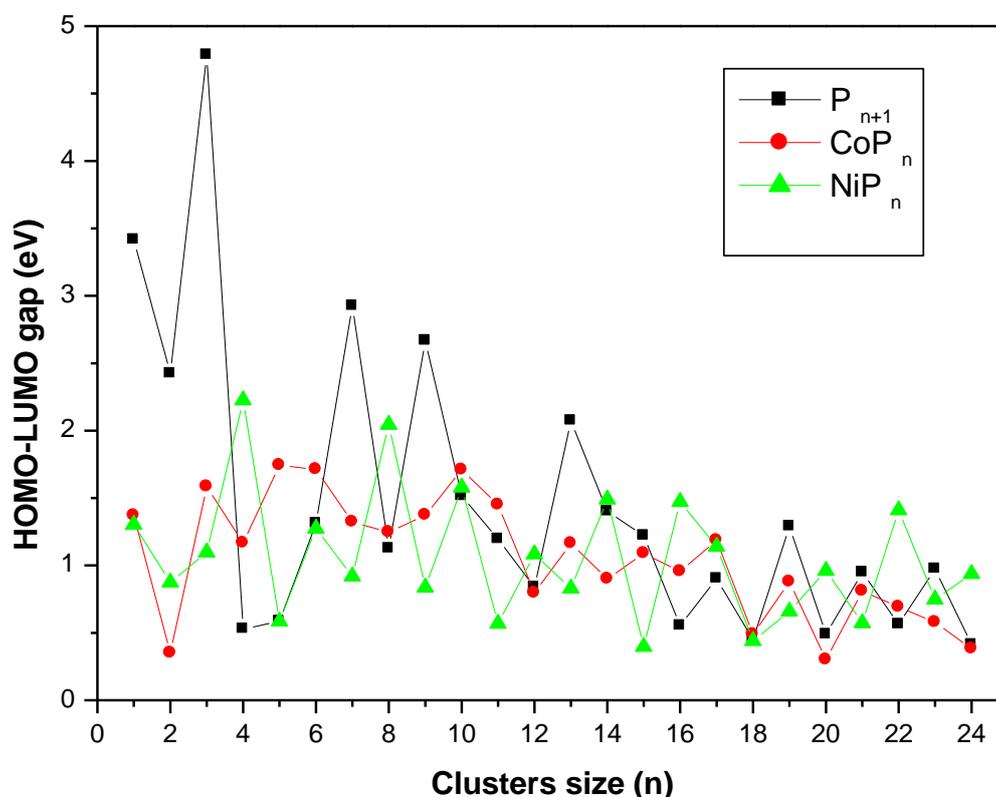


Figure 2.6 : Écart HOMO-LUMO (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

2.3.2.4 Potentiel d'ionisation vertical, affinité électronique verticale

Le potentiel d'ionisation vertical (VIP) et les affinités électroniques verticales (VEA) sont définis comme suit :

$$VIP = E^+ - E \quad (2.5)$$

$$VEA = E - E^- \quad (2.6)$$

Où E , E^+ et E^- sont respectivement l'énergie totale des espèces neutres, cationique et anionique. Ils sont calculés en utilisant la géométrie du cluster neutre. Généralement, plus la valeur de VIP (ou VEA) est élevée, plus le cluster est stable.

L'évolution de la taille du VIP et du VEA des clusters P_{n+1} et MP_n ($M = Co, Ni$) est illustrée sur figures 2.7 et 2.8 respectivement. Le VIP montre un comportement oscillant avec une tendance décroissante pour les deux clusters MP_n . Des pics prononcés sont observés à $n = 8, 14, 16, 19$ et 22 pour NiP_n et à $n = 4, 8, 17$ et 23 pour CoP_n .

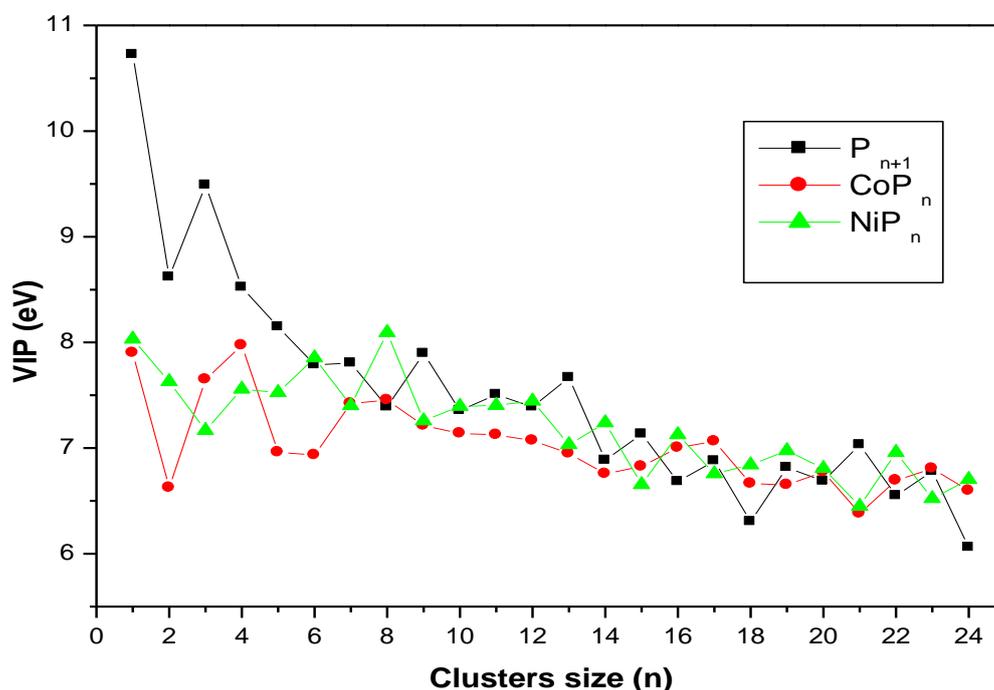


Figure 2.7 : Potentiel d'ionisation vertical VIP (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).

D'après la figure 2.8, la VEA pour chaque espèce augmente avec la taille du cluster, indiquant que les grands clusters peuvent plus facilement capturer un électron supplémentaire. Un comportement oscillant avec une alternance pair-impair similaire est observé, en

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

particulier dans le cas des clusters NiP_n . Les clusters NiP_n avec un nombre impair d'atomes de P ont une VEA relativement élevée par rapport à ceux avec un nombre pair d'atomes de P.

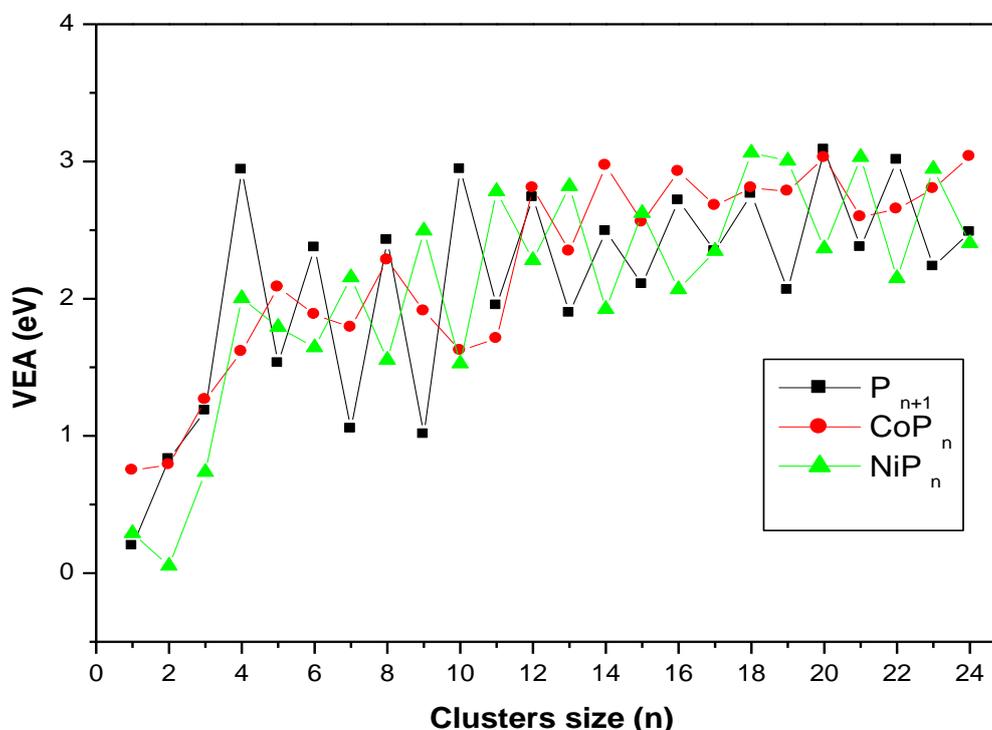


Figure 2.8 : Affinité électronique verticale VEA (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).

2.3.2.5 Dureté chimique

Le VIP et le VEA sont généralement utilisés pour déterminer la dureté chimique (η) des systèmes. Il a été établi que ce paramètre peut caractériser la stabilité relative des petits clusters. Selon l'approche de dureté de Parrand et Pearson [87, 88], la dureté chimique est définie par :

$$\eta = VIP - VEA \quad (2.7)$$

Les η obtenus pour les clusters P_{n+1} et MP_n sont répertoriés dans les tableaux 2.2, 2.3 et 2.4 et leur évolution en fonction de la taille pour les isomères de plus faible énergie est représentée sur la figure 2.9. Les valeurs prononcées de η sont généralement observées pour les valeurs impaires de n pour P_{n+1} et CoP_n et pour la valeur paire pour les clusters NiP_n

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

indiquant que ces clusters sont moins réactifs et plus stables que leurs voisins. Les valeurs les plus élevées de la dureté chimique sont observées pour $NiP_{1,6,8}$ et $CoP_{1,3,4,7}$.

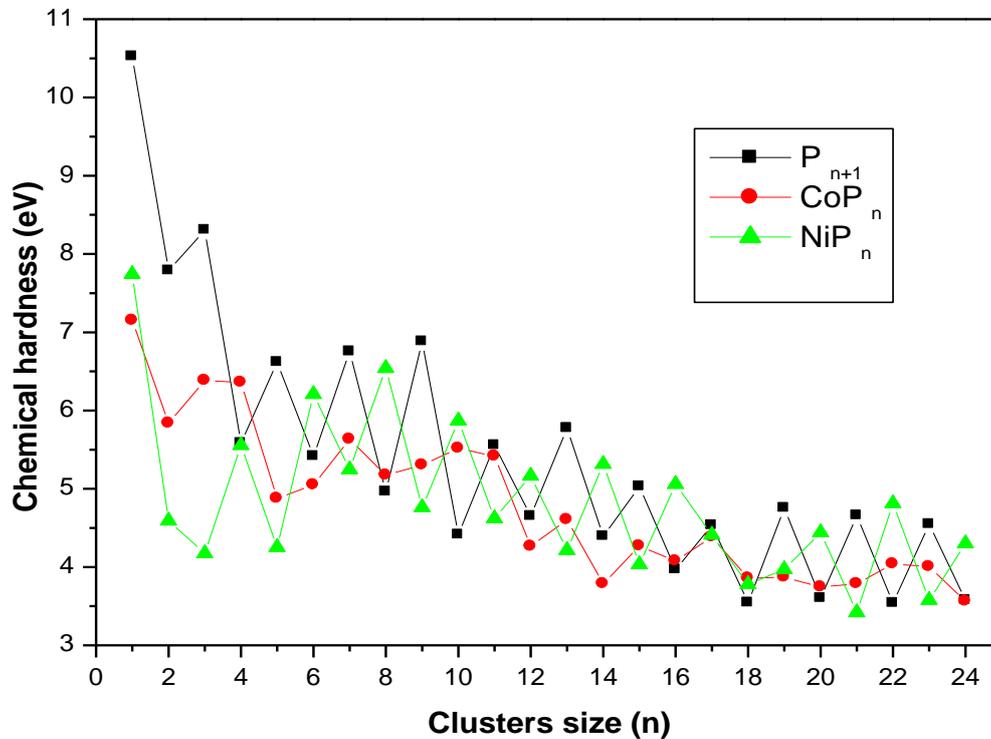


Figure 2.9 : Dureté chimique η (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).

2.3.3 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des agrégats P_{n+1} et MP_n ($M = Co, Ni, n = 1-24$) seront discutées en fonction de la valeur du moment magnétique de spin total (TSMM) calculée pour les structures de plus basse énergie. Il a été défini comme la différence entre les populations totales de charges de Mullikan dans les électrons de spin up et spin down. Le moment magnétique de spin total obtenu pour tous les P_{n+1} et MP_n les clusters sont rapportés dans les tableaux 2.2, 2.3 et 2.4. Leurs évolutions avec la taille sont tracées dans la figure 2.10. Le premier résultat important est qu'un comportement pair-impair inverse de TSMM a été observé pour les clusters P_{n+1} et NiP_n . En effet, le TSMM est nul μ_B pour les valeurs impaires de n dans P_{n+1} et pour les valeurs paires de n pour les clusters NiP_n . Le TSMM est 1

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

μ_B pour les valeurs paires de n dans P_{n+1} et pour les valeurs impaires de n pour les clusters NiP_n .

Ce résultat peut être directement lié au nombre impair d'électrons de valence dans l'atome P et au nombre pair d'électrons de valence dans l'atome Ni. Ensuite, la valeur TSMC est de $1 \mu_B$ pour une valeur impaire du nombre total d'électrons, ou de 0 pour les valeurs paires.

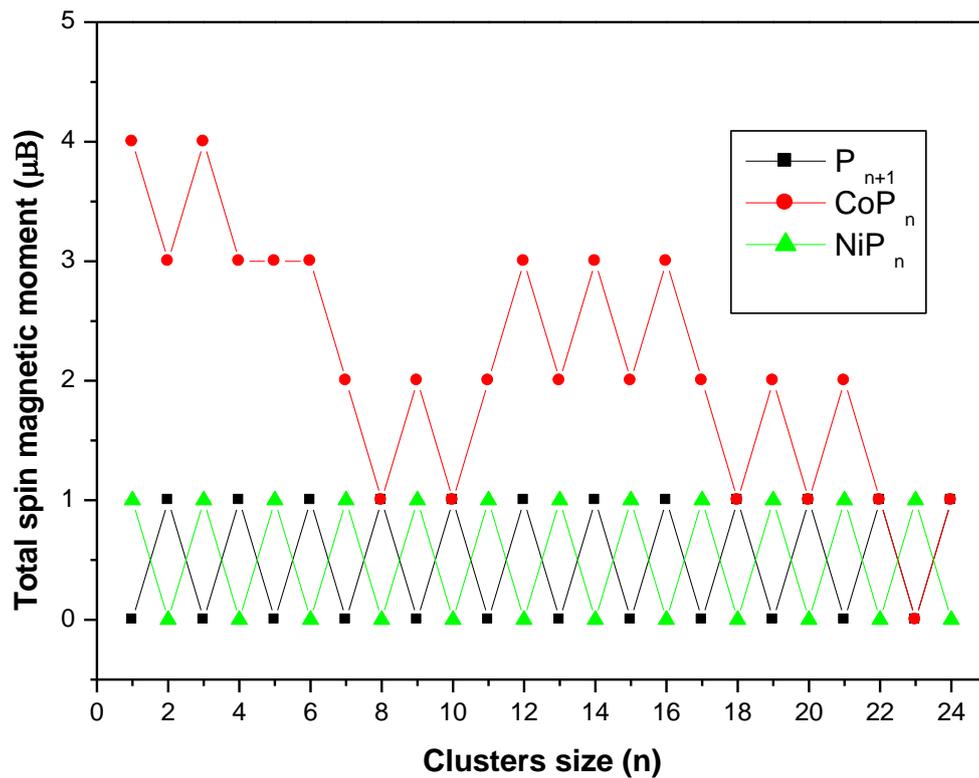


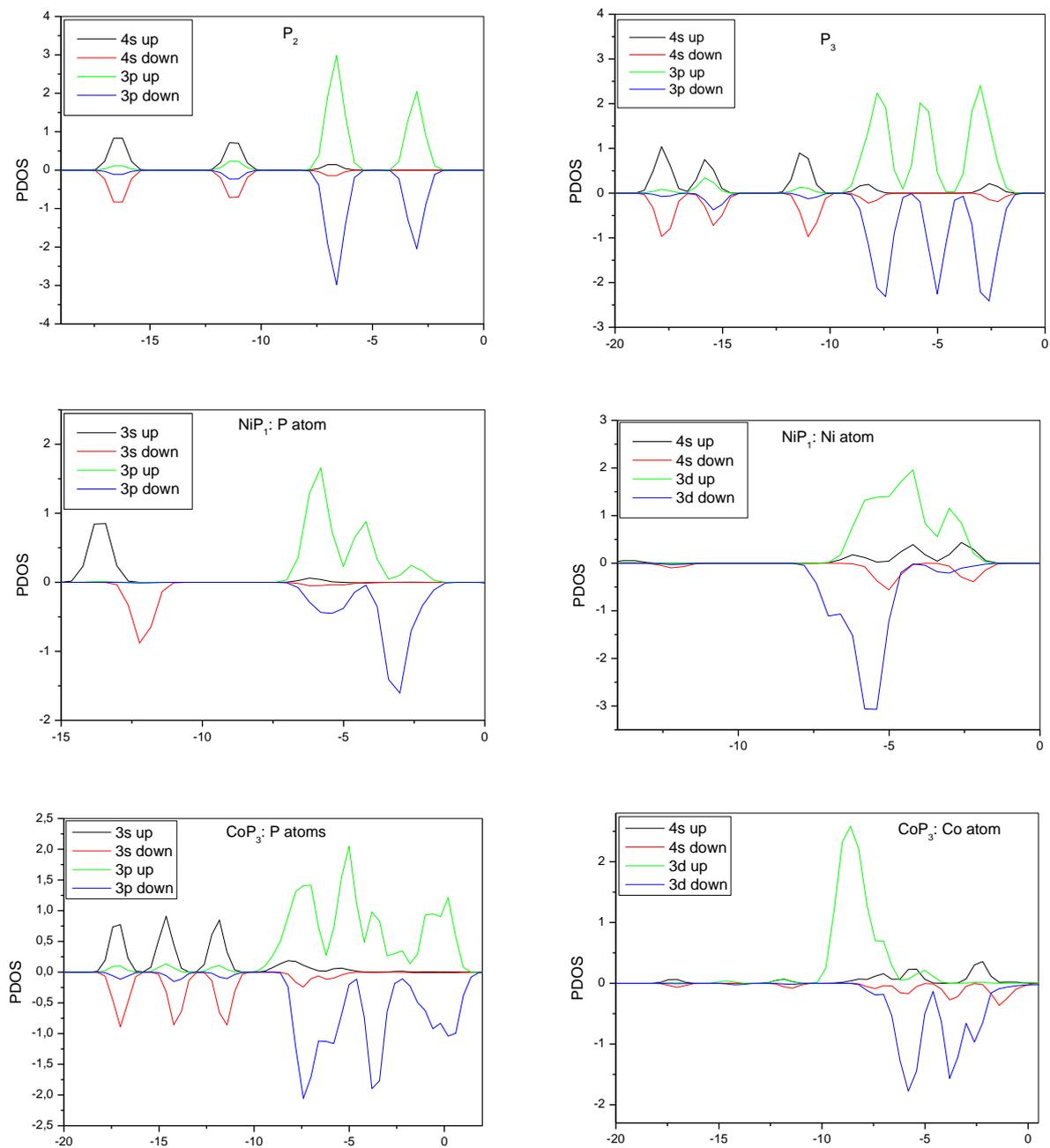
Figure 2.10 : Moment magnétique total des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n ($n=1-24$).

Pour les clusters CoP_n , le TSMC montre un comportement oscillant avec une tendance décroissante à mesure que la taille du cluster augmente. La valeur la plus élevée de TSMC ($4\mu_B$) est observée pour les clusters les plus petits CoP_1 et CoP_3 et devient 0 μ_B lorsqu'ils atteignent les clusters les plus grands tels que CoP_{23} en passant par des valeurs intermédiaires de 1, 2 et 3 μ_B pour autres valeurs de taille n . Ce résultat peut être dû aux effets géométriques de clusters CoP_n . Les plus petites valeurs de TSMC, soit 0 ou 1 μ_B , sont généralement observées lorsque l'atome de Co est situé à l'intérieur de l'amas avec un nombre

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

élevé de coordination, et par conséquent, le moment magnétique de l'atome de Co est éteint.

C'est le cas des $CoP_{18, 20, 22, 23, 24}$.



Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

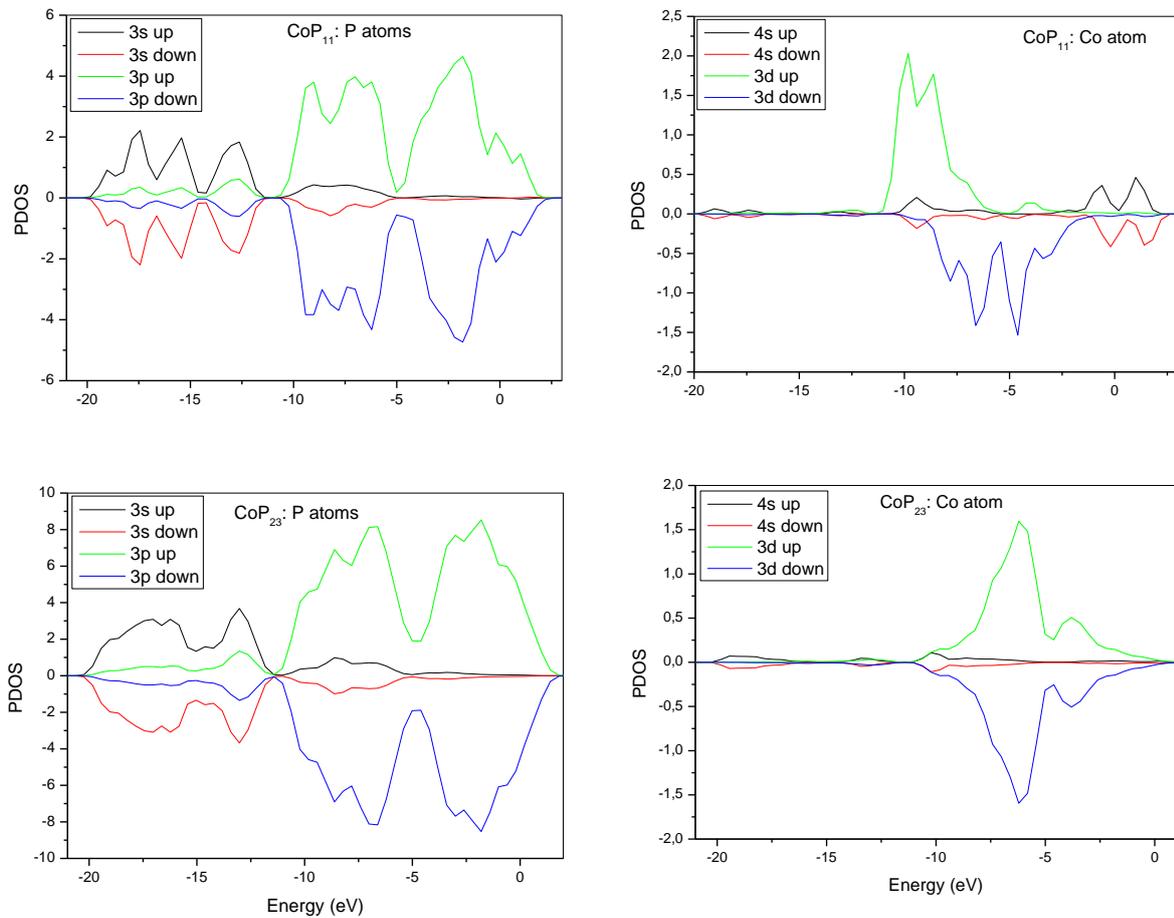


Figure 2.11 : Densités partielles d'états (PDOS) pour les clusters $P_{2,3}$, NiP_1 et $RhP_{3,11,23}$.

Afin de comprendre l'origine du TSMM de différentes espèces, nous rapportons sur la figure 2.11 les états de densité projetés (PDOS) pour les structures de plus basse énergie de certains clusters correspondant aux différentes espèces et différentes valeurs de TSMM. Le niveau de Fermi est déplacé vers la position zéro, la densité de spin-up est tracée comme positive et la densité de spin-down est tracée comme négative. Comme prévu, la valeur nulle de TSMM pour P_2 , NiP_2 et CoP_{23} , est associée à un PDOS symétrique pour un spin montant et descendant respectivement. Ce résultat peut être dû à des hybridations orbitales et à des transferts de charges entre les atomes des clusters. Dans le cas de l'amas P_3 , le TSMM de $1\mu_B$ est principalement dû aux orbitales 3p des atomes P. Cependant, pour le NiP diatomique, le TSMM de $1\mu_B$ résulte de la contribution de l'orbitale 3p de l'atome P et de l'orbitale 3d de l'atome Ni. Dans le cas des clusters CoP_3 et CoP_{11} avec TSMM de $4\mu_B$ et $2\mu_B$

Étude théorique des clusters P_{n+1} , CoP_n et NiP_n

respectivement, les contributions les plus importantes sont dues aux orbitales 3d de l'atome de Co.

2.4 Conclusion

Dans ce travail, des calculs DFT ont été effectués pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters P_{n+1} et MP_n ($M = Co, Ni$; $n = 1-24$). L'atome M dopant privilégie la position périphérique pour les petites tailles ($n < 10$) et se déplace généralement vers la position endoédrique dans le cas des clusters de grande taille, notamment dans le cas des clusters NiP_n . La substitution des atomes de Co et Ni améliore la stabilité des amas de phosphore. Les clusters NiP_n sont généralement plus stables que les clusters CoP_n de même taille, ce qui peut être lié aux propriétés structurales des deux systèmes. Le moment magnétique de spin total dépend de la taille et de la composition des amas. Lorsqu'il n'est pas nul, il est généralement dû aux orbitales 3p de l'atome P dans les amas P_{n+1} purs, à l'orbitale 3p de l'atome P et à l'orbitale 3d de l'atome Ni dans les amas NiP_n et principalement aux orbitales 3d d'atome de Co dans les clusters CoP_n .

Chapitre 3

Etude théorique sur Clusters $\mathbb{R}hP_n$ et $\mathbb{I}rP_n$

3.1 Introduction

Afin de mieux comprendre l'influence des atomes d'impuretés rhodium et iridium sur les structures et les propriétés électroniques des clusters RhP_n et IrP_n ($n = 1-24$) et d'améliorer encore notre compréhension des clusters à base de phosphore, nous avons effectué une deuxième analyse théorique sur ceux-ci et comparée à celle des clusters de Phosphore pur. A notre connaissance, aucune étude théorique sur les amas de Phosphore (P) dopés au Rhodium (Rh) et à l'Iridium (Ir) n'est connue. Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude systématique des structures géométriques, les stabilités, les propriétés électroniques et magnétiques des petites MP_n ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) ($n = 1-24$) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie de liaison (E_b), la différence d'énergie de second ordre (Δ_{2E}), les écarts d'énergie HOMO–LUMO, le potentiel d'ionisation vertical (VIP), l'affinité électronique verticale (VEA), la dureté chimique ont été calculés et discutés.

3.2 Méthode de calcul

Tous les calculs de la configuration optimisée, de la stabilité et des propriétés électroniques de MP_n ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) pour ($n = 1-24$) les clusters ont été prédits à l'aide de la première théorie fonctionnelle de densité polarisée de spin principal (DFT) mise en œuvre dans le package SIESTA [72, 73]. L'interaction d'échange-corrélation entre les électrons a été traitée dans l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [74]. La norme conservant les pseudopotentiels de Troullier Martins [75] a été utilisée avec un ensemble de base flexible. D'orbitales atomiques localisées de type Gaussien. L'énergie de coupure a été fixée à 150 eV. Une simple supercellule cubique de 40 Å a été utilisée pour confiner les conditions aux limites périodiques. Les géométries ont été optimisées sans aucune contrainte de symétrie et l'approximation ponctuelle Γ ($k=0$) a été utilisée pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Nous avons utilisé un jeu de base double zêta avec fonction de polarisation ζ (DZP) pour les atomes P, Rh et Ir. Pour obtenir la structure électronique, les équations de Kohn-Sham [60] ont été résolues de manière autocohérente avec un critère de convergence de 10^{-4} au sur l'énergie totale et la densité électronique. L'algorithme de gradient conjugué dans les forces de Hellmann Feynman a été utilisé pour les optimisations structurelles et les clusters ont été relâchés jusqu'à ce que les forces interatomiques soient inférieures à 10^{-3} eV/Å. L'analyse de population de Mullikan a

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

été utilisée pour obtenir les moments magnétiques de spin totaux de ces structures. Comme la taille de l'amas augmente, le nombre d'isomères possibles est très important, de sorte que la recherche de l'isomère le plus basse énergie est une tâche très difficile. Ensuite, dans les calculs de structure, plus de 600 configurations initiales comprenant une, deux ou trois dimensions (1D, 2D ou 3D) ont été entièrement optimisées pour les clusters RhP_n et IrP_n dans la gamme de taille de 1 à 24 atomes, par l'addition séquentielle d'atomes dopés dans différents modes et sites de liaison, à partir de structures à basse énergie de P_{n+1} . Une gamme de multiplicités de spin du singulet au dectet a été considérée pour l'isomère ($n = 1$ à 4) et pour notre discussion, nous ne prenons que la plus stable.

Nous avons calculé les valeurs énergétiques qui aident à comprendre la stabilité des clusters. On rappelle que l'énergie de liaison (E_b), la différence d'énergie du second ordre ($\Delta_2 E$), le gap HOMO-LUMO (E_g), le potentiel d'ionisation vertical (VIP), les affinités électroniques verticales (VEA) et la dureté chimique (η) de l'atome est obtenue comme suit :

$$E_b(MP_n) = (nE(P_1) + E(M) - E(MP_n)) / (n+1), \quad (3.1)$$

$$\Delta_2 E(MP_n) = E(MP_{n+1}) + E(MP_{n-1}) - 2E(MP_n), \quad (3.2)$$

$$E_g = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}), \quad (3.3)$$

$$\text{VIP} = E^+ - E, \quad (3.4)$$

$$\text{VEA} = E - E^-, \quad (3.5)$$

$$\eta = \text{VIP} - \text{VEA} \quad (3.6)$$

Où $E(P_1)$ et $E(M)$ sont l'énergie totale des atomes libres P et $M = Rh, Ir$ respectivement.

$E(MP_n)$, $E(MP_{n+1})$ et $E(MP_{n-1})$ est l'énergie totale d'un cluster contenant n atomes. Tout d'abord, il est essentiel de tester la précision de la méthode actuelle en étudiant les dimères (Rh_2 , Ir_2). La longueur de liaison et l'énergie de liaison des dimères sont résumées dans le tableau 3.1. D'autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles dans les données de la littérature sont également données à titre de comparaison. Comme le montre le tableau 3.1, les résultats des calculs sont en bon accord avec d'autres calculs et valeurs expérimentales, ce qui indique que notre méthode est fiable.

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

	E_b (eV/atom)	Bond length (Å)
Rh_2		
Theoretical value	1.690 ^g , 1.654 ^h , 1.650 ⁱ	2.290 ^g , 2.236 ^h , 2.26 ⁱ
Experimental value	1.460 ± 0.11 ^{j,k}	2.280 ^{j,k}
This work	1.652	2.295
Ir_2		
Theoretical value		2.302 ^l , 2.284 ^m
Experimental value		2.35 ⁿ
This work		2.353

Table 3.1 Longueur de liaison et l'énergie de liaison des dimères RhP et IrP : comparaison avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles.

^a [76], ^b [89], ^c [90], ^d [91], ^e [92], ^f [93], ^g [94], ^h [95], ⁱ [96], ^j [97], ^k [98], ^l [99], ^m [100], ⁿ [101]

3.3 Résultats et discussions

3.3.1 Propriétés structurales

L'une des nombreuses propriétés accessibles directement à partir l'étude de simulation de premier principe est la propriété structurale alors qu'elle n'est pas atteinte par une approche expérimentale. De nombreuses structures initiales possibles ont été optimisées en appliquant la méthodologie décrite précédemment dans la section 2 et cela pour chaque taille et espèce. Les isomères de l'état fondamental de clusters IrP_n et RhP_n sont présentés dans les figures 3.1 et 3.2 respectivement. La symétrie du groupe ponctuel, les écarts HOMO-LUMO ΔE (eV), les énergies de liaison par atome E_b (eV/atome), le potentiel d'ionisation vertical VIP (eV), l'affinité électronique verticale VEA (eV), la dureté chimique η (eV), les longueurs moyennes des liaisons P-P et M-P et les moments magnétiques de spin totaux sont résumés dans les tableaux 3.2, 3.3 et 3.4 pour les amas P_{n+1} , IrP_n et RhP_n , respectivement. Les structures d'états fondamentaux avec $n > 2$ préfèrent être une structure 3D et l'atome dopant M favorise la position périphérique pour la petite taille ($n < 8$) et adopte généralement des structures endohédriques où M est entouré d'atomes P, conduisant à une cage ouverte ou fermée. Structures similaires dans le cas de clusters de grande taille. De plus, certains d'entre eux ont une structure similaire comme Ir et $\text{RhP}_{1, 2, 3, 5, 6, 11, 18, 23, 24}$ et les autres ne le sont pas.

Examinons les isomères les plus stables pour chaque espèce. Le monomère de IrP et RhP présente une longueur de liaison de 2,195 Å et 2,261 Å, respectivement, tandis que leur énergie de liaison est de 1,500 eV/atome et 1,755 eV/atome ce qui est inférieur au dimère P_2 (1,979 eV/atome). Pour le groupe de trimères, la symétrie du triangle isocèle C_{2v} s'avère être le meilleur isomère de IrP_2 et RhP_2 . Les longueurs de liaison P-P, Ir-P et Rh-P calculées sont de 2,288 et 2,411 Å pour IrP_2 , 2,120 et 2,413 Å pour RhP_2 avec une énergie de liaison par atome de 2,626 et 2,855 eV respectivement. En ce qui concerne les amas trimériques, la pyramide triangulaire tétraédrique de IrP_3 et RhP_3 a été obtenue à partir de la procédure de minimisation avec une symétrie C_{3v} ainsi qu'une énergie de liaison de 3,026 et 3,163 eV/atome, respectivement.

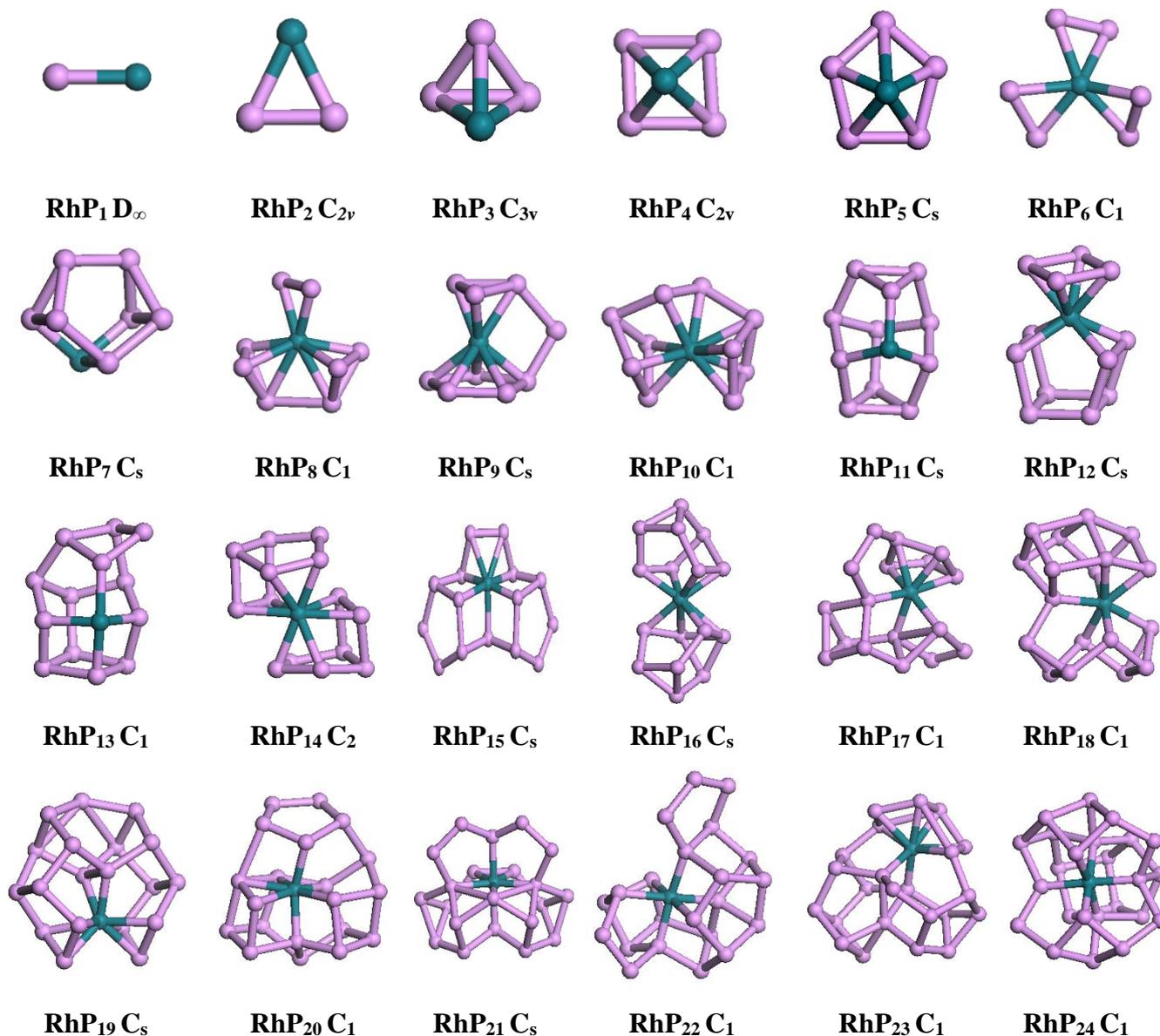
Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n 

Figure 3.1 : Structures de basse énergie correspondante pour les clusters RhP_n ($n=1-24$).

La meilleure structure pour IrP_4 et RhP_4 est un triangle isocèle déformé à l'opposé du vortex avec une symétrie D_{2d} et un quadruple pyramide déformée avec une symétrie C_{4v} , respectivement. Pour les clusters IrP_5 et RhP_5 , une pyramide à base pentagonale coiffée avec une symétrie C_{5v} est obtenue comme structure de l'état fondamental. Trois triangles isocèles déformés opposés au vortex ont été trouvés comme la meilleure structure isomère pour RhP_6 ,

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

Cluster	Symmetry	(eV)	(μ_B)	ΔE (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	a_{P-P} (\AA)	a_{Rh-P} (\AA)	2 diff denergy
RhP ₁	C _∞	1.615	0.000	2.166	7.296	0.764	6.532	/	2.092	
RhP ₂	C _{2v}	2.855	1.000	0.688	7.645	0.965	6.680	2.120	2.413	1.249
RhP ₃	C _{3v}	3.163	0.000	1.468	7.681	0.147	7.534	2.333	2.460	1.084
RhP ₄	C _{4v}	3.130	1.000	0.739	7.247	1.368	5.879	2.402	2.481	-1.265
RhP ₅	C _s	3.320	0.000	1.301	7.671	1.614	6.057	2.208	2.512	1.875
RhP ₆	C ₁	3.187	1.000	1.002	7.529	2.363	5.166	2.356	2.498	-2.840
RhP ₇	C _s	3.443	0.000	2.049	7.784	0.959	6.825	2.411	2.331	2.680
RhP ₈	C ₁	3.352	1.000	1.057	6.819	2.166	4.653	2.438	2.580	-0.732
RhP ₉	C _s	3.352	0.000	0.828	7.274	1.880	5.394	2.342	2.615	-0.046
RhP ₁₀	C ₁	3.357	1.000	1.227	6.943	2.310	4.633	2.450	2.585	-0.871
RhP ₁₁	C _s	3.433	0.000	1.502	7.374	1.709	5.665	2.400	2.301	1.906
RhP ₁₂	C _s	3.351	1.000	0.503	7.101	2.955	4.146	2.395	2.535	-1.383
RhP ₁₃	C ₁	3.380	0.000	1.041	7.237	2.266	4.971	2.471	2.405	0.488
RhP ₁₄	C ₂	3.372	1.000	0.793	7.270	2.904	4.366	2.538	2.619	0.510
RhP ₁₅	C _s	3.333	0.000	1.161	7.218	2.432	4.786	2.349	2.543	-1.477
RhP ₁₆	C _s	3.386	1.000	0.473	6.996	3.222	3.774	2.449	2.641	1.457
RhP ₁₇	C ₁	3.352	0.000	1.025	7.164	2.593	4.571	2.411	2.517	-0.797
RhP ₁₈	C ₁	3.363	1.000	0.464	6.944	3.223	3.721	2.582	2.537	-0.368
RhP ₁₉	C _s	3.392	0.000	1.210	7.158	2.439	4.719	2.526	2.571	0.943
RhP ₂₀	C ₁	3.373	1.000	0.737	6.497	2.950	3.547	2.475	2.518	0.466
RhP ₂₁	C _s	3.334	0.000	1.350	6.936	2.183	4.753	2.419	2.515	-1.221
RhP ₂₂	C ₁	3.352	1.000	0.452	6.538	3.215	3.323	2.390	2.465	0.722
RhP ₂₃	C ₁	3.339	0.000	1.277	6.756	2.082	4.674	2.496	2.501	-0.391
RhP ₂₄	C ₁	3.342	1.000	0.138	6.389	3.197	3.192	2.451	2.441	

Tableau 3.2 Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (\AA) pour les meilleurs isomères des clusters RhP_n (n=1-24).

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

La structure de IrP_6 peut être vue comme un P_3 triangulaire coiffant la structure IrP_3 à base pentagonale. La pyramide quadruple coiffée déformée pour IrP_7 et la structure cunénique avec symétrie C_s pour RhP_7 se sont avérées être les meilleurs isomères avec une énergie de liaison de 3,443 eV. La structure d'amas à faible couche d' IrP_8 avec une énergie de liaison de 3,386 eV a été obtenue par la combinaison de deux pyramides à base pentagonale et triangulaire avec un atome d'Ir comme vortex commun et une symétrie C_s , de même, RhP_8 se révèle être une combinaison de deux triangles tétraédriques pyramide et triangle isocèle avec atome Rh comme tourbillon commun et symétrie C_1 . Une structure de prisme pentagonal a été montrée pour IrP_9 (symétrie C_1) et une forme prolata à base pentagonale pour RhP_9 .

Le meilleur isomère pour IrP_{10} était une forme allongée coiffée avec un atome de métal périphérique et une structure centrée déformée et une structure de type prolata déformée avec des lavers 4-3-4 sans aucune symétrie est obtenue comme meilleur isomère pour RhP_{10} . 3,205 et 3,357 eV/atome étaient leur énergie de liaison par atome respectivement, avec 2,404 Å, 2,358 Å pour la longueur de la liaison P-P et P- Ir et 2,450 Å, 2,585 Å pour le P-P Et la longueur de la liaison Rh -P respectivement. Presque la même structure géométrique qui est prolata s'est avérée être l'état fondamental pour chacun des clusters de taille $n = 11$. De plus, l' IrP_{12} et le RhP_{12} présentent un inti -prisme pentagonal combiné à une pyramide à base carrée partageant l'atome M comme un sommet. Une structure d'étirement plus prononcée est observée dans les amas MP_{13} ($M = Ir-Rh$) avec une symétrie C_1 et un atome de métal exoédrique. Une pyramide triangulaire tétraédrique combinée à cadre prolata déformé partageant l'atome de métal est obtenue en tant que meilleur isomère de l'amas IrP_{14} . Cependant, une structure allongée formée par la combinaison de structures cubiques déformées presque identiques avec une symétrie C_2 s'avère être le meilleur isomère de RhP_{14} . La forme allongée déformée de Ir et RhP_{15} avec une énergie de liaison de 3,342 et 3,333 eV par atome, avec 2,450 Å et 2,666 Å pour la longueur de liaison P-P et P- Ir et 2,349 Å, 2,543 Å pour la longueur de liaison P-P et P- Rh, avec C_s symétrie pour les deux. En passant au cluster IrP_{16} , une structure allongée déformée a été confirmée comme isomère de faible pente avec une symétrie C_s et un atome de métal périphérique. Dans le cas de RhP_{16} , une forme allongée composée de deux blocs similaires de structure pentagonale à base de symétrie C_s liée à l'atome Rh. Pour la taille des clusters de $n = 17-24$, presque les mêmes structures d'isomères ont été définies, les isomères stables adoptent des structures en forme de cage avec

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

une symétrie C_1 ou C_s . Les structures en cage des amas sont généralement compactes pour la plupart d'entre eux et l'atome métallique occupe une position centrale dans la cage. Dans notre cas, tous les clusters dopés au phosphore sont très proches de l'énergie de liaison par atome pour chaque cluster de taille correspondante.

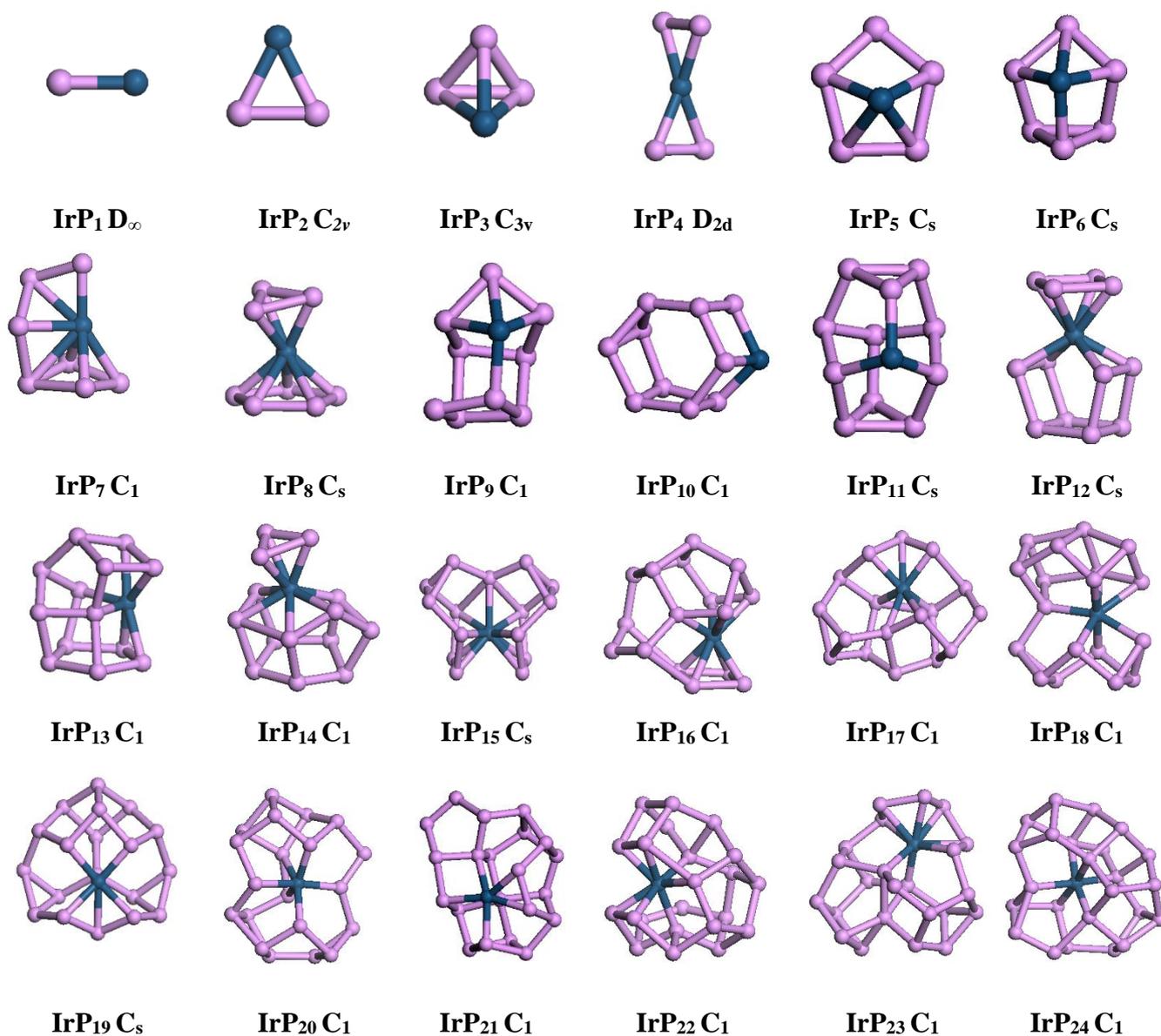


Figure 3.2 Structures de basse énergie correspondant pour les clusters IrP_n ($n=1-24$).

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

Cluster	Symmetry	(eV)	(μ_B)	ΔE (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	a_{P-P} (\AA)	a_{I-P} (\AA)	2 diff denenergy
IrP ₁	C _∞	1.326	0.000	2.256	7.261	0.953	6.308	/	2.134	
IrP ₂	C _{2v}	2.626	1.000	0.551	7.643	1.191	6.452	2.288	2.411	1.000
IrP ₃	C _{3v}	3.026	0.000	1.616	7.829	0.175	7.654	2.334	2.513	0.969
IrP ₄	D _{2d}	3.072	1.000	0.562	8.010	2.376	5.634	2.229	2.474	-0.677
IrP ₅	C _s	3.216	0.000	1.061	7.742	1.492	6.250	2.372	2.525	0.296
IrP ₆	C _s	3.277	1.000	1.374	7.058	1.695	5.363	2.441	2.512	0.426
IrP ₇	C ₁	3.269	0.000	1.516	7.726	1.617	6.109	2.392	2.592	-1.110
IrP ₈	C _s	3.386	1.000	0.905	7.549	2.861	4.688	2.325	2.604	2.033
IrP ₉	C ₁	3.276	0.000	1.307	7.417	1.743	5.674	2.448	2.517	-0.204
IrP ₁₀	C ₁	3.205	1.000	1.182	6.719	2.229	4.490	2.404	2.358	-2.938
IrP ₁₁	C _s	3.391	0.000	1.545	7.394	1.720	5.674	2.422	2.469	3.024
IrP ₁₂	C _s	3.315	1.000	0.501	7.079	2.992	4.087	2.396	2.584	-1.522
IrP ₁₃	C ₁	3.359	0.000	1.009	7.041	2.058	4.983	2.485	2.551	0.709
IrP ₁₄	C ₁	3.350	1.000	0.690	6.747	2.822	3.925	2.465	2.611	-0.003
IrP ₁₅	C _s	3.342	0.000	1.558	7.315	1.922	5.393	2.450	2.666	0.448
IrP ₁₆	C ₁	3.308	1.000	0.154	6.498	2.601	3.897	2.398	2.590	-0.948
IrP ₁₇	C ₁	3.331	0.000	0.744	6.843	2.390	4.453	2.428	2.540	0.227
IrP ₁₈	C ₁	3.340	1.000	0.460	6.907	3.252	3.655	2.489	2.579	-0.130
IrP ₁₉	C _s	3.354	0.000	0.892	6.842	2.453	4.389	2.399	2.513	1.285
IrP ₂₀	C ₁	3.306	1.000	0.598	6.472	3.010	3.462	2.407	2.481	-0.761
IrP ₂₁	C ₁	3.297	0.000	0.717	6.645	2.564	4.081	2.460	2.495	-1.179
IrP ₂₂	C ₁	3.340	1.000	0.602	6.405	2.885	3.520	2.437	2.570	1.498
IrP ₂₃	C ₁	3.327	0.000	1.251	6.728	2.156	4.572	2.469	2.614	-1.066
IrP ₂₄	C ₁	3.338	1.000	0.586	5.983	2.562	3.421	2.446	2.479	

Tableau 3.3 Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), écart HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), dureté chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (\AA) et a_{P-Co} (\AA) pour les meilleurs isomères des clusters IrP_n ($n=1-24$).

3.3.2 Propriétés électroniques

3.3.2.1 Énergie de liaison

Afin de déterminer la stabilité et les propriétés physiques dépendantes de la taille de l'état fondamental MP_n ($M = Rh, Ir$) pour ($n = 1-24$), les énergies de liaison calculées par atome (E_b), pour tous les clusters sont reportées dans les tableaux 3.2-3.4 et leurs évolutions en fonction de la taille du cluster sont tracées sur la figure 3.3. A titre de comparaison, nous avons également tracé l'énergie de liaison par atome (en eV) pour le cluster P_{n+1} . Les E_b des clusters dopés Ir et Rh sont généralement de 10% à 22% supérieurs à celle des clusters P purs, ce qui indique clairement que la substitution de l'atome P par M (Rh, Ir) améliore l'énergie de liaison du cluster Phosphore hôte. Ceci est cohérent avec l'étude rapportée précédemment [52], dans les grappes de phosphore dopé au fer.

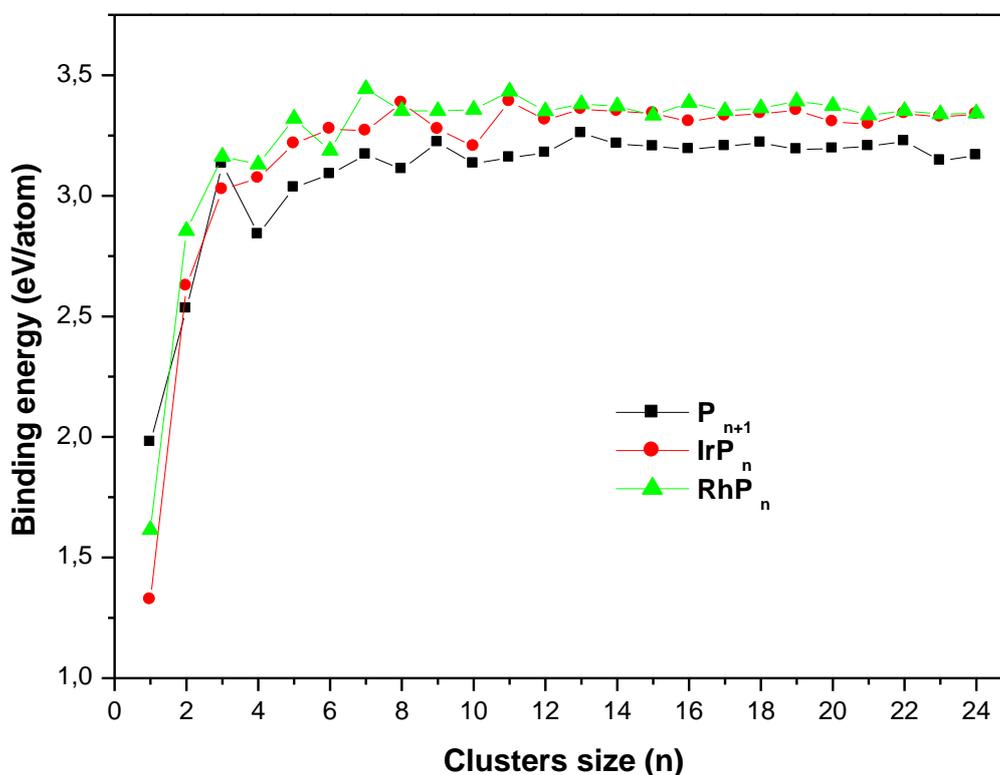


Figure 3.3 : Énergie de liaison (eV/atome) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , RhP_n , et IrP_n ($n=1-24$).

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

L'énergie de liaison par atome de IrP_n , RhP_n augmente considérablement à mesure que la taille augmente de $n = 2$ à 8 pour atteindre 3,386 eV pour le cluster (IrP_8), ce qui implique que ces clusters peuvent continuellement gagner de l'énergie pendant le processus de croissance. À partir de $n = 9$, la tendance croissante de l'énergie de liaison atomique se stabilise et montre même une certaine diminution comme en témoigne une baisse de stabilité. On peut constater que l'énergie de liaison correspondante par atome des clusters RhP_n est supérieure à celle des clusters IrP_n sauf pour $n = 8$ et 15 signifiant que ces clusters sont relativement plus compacts. Les deux courbes présentent des pics visibles pour IrP_n ($n = 8, 11, 19$ et 22) et clusters RhP_n ($n = 5, 7, 11, 16$ et 19), reflète que ceux-ci sont plus stables que leurs clusters voisins, avec un pic local à $n = 7$ pour RhP_n qui indique la plus grande stabilité de RhP_7 dans la série de clusters MP_n . Cette augmentation peut être comprise en partie en raison de la plus grande force de la liaison $\text{M} - \text{P}$ par rapport à la liaison $\text{P} - \text{P}$.

3.3.2.2 Différence d'énergie de second ordre

La différence d'énergie du second ordre ($\Delta_2 E$) est également un indicateur important qui mesure la stabilité relative d'un cluster par rapport à ses voisins immédiats.

Il est clair que les clusters avec des valeurs positives de $\Delta_2 E$ sont plus stables que leurs plus proches voisins. $\Delta_2 E$ pour les clusters P_n , IrP_n et RhP_n en fonction de la taille des clusters est représenté sur la Figure 3.5. Les maxima sont trouvés à $n = 5, 7, 14, 16$ et 19 pour le RhP_n et à $n = 8, 11, 15$ et 19 pour les clusters IrP_n , respectivement, indiquant que ces clusters sont plus stables que les voisins. Ce résultat est en excellent accord avec le résultat ci-dessus.

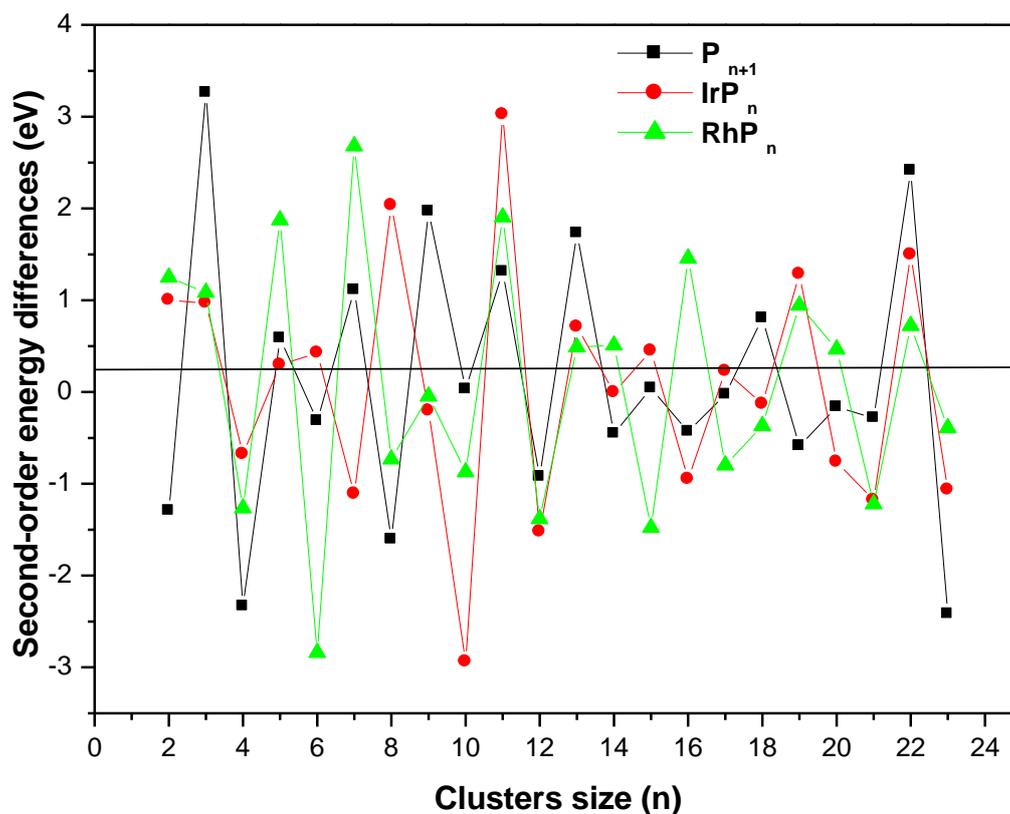


Figure 3.4 : Différence d'énergie de second ordre (eV) des structures d'énergie les plus basses des clusters P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).

3.3.2.3 Écarts HOMO-LUMO

La stabilité chimique et l'activité des clusters sont analysées en discutant des écarts d'énergie HOMO – LUMO des clusters. Un grand écart d'énergie HOMO – LUMO indique une réactivité chimique plus faible, c'est-à-dire qu'un plus grand écart d'énergie HOMO – LUMO signifie une plus grande stabilité. Les écarts HOMO-LUMO pour toutes les espèces sont reportés dans les tableaux 3.2 et 3.4 et leurs évolutions en fonction de la taille pour les isomères les plus stables sont présentées dans la Figure 3.6. Les résultats donnés révèlent que les écarts HOMO–LUMO des clusters dopés MP_n ($M = \text{Ir}, \text{Rh}$) est plus petit que ceux des clusters de phosphore pur correspondants, à l'exception des clusters $\text{P}_{4, 5, 11, 20}$, les résultats indiquent que le dopage des atomes M augmente leur activité chimique. Encore une fois, la figure 4.6 révèle que clusters $\text{RhP}_{7, 11, 21}$ et $\text{IrP}_{11, 15}$ possèdent une valeur plus élevée d'écart LUMO-HOMO et, par conséquent, signifient la plus grande stabilité de ces clusters.

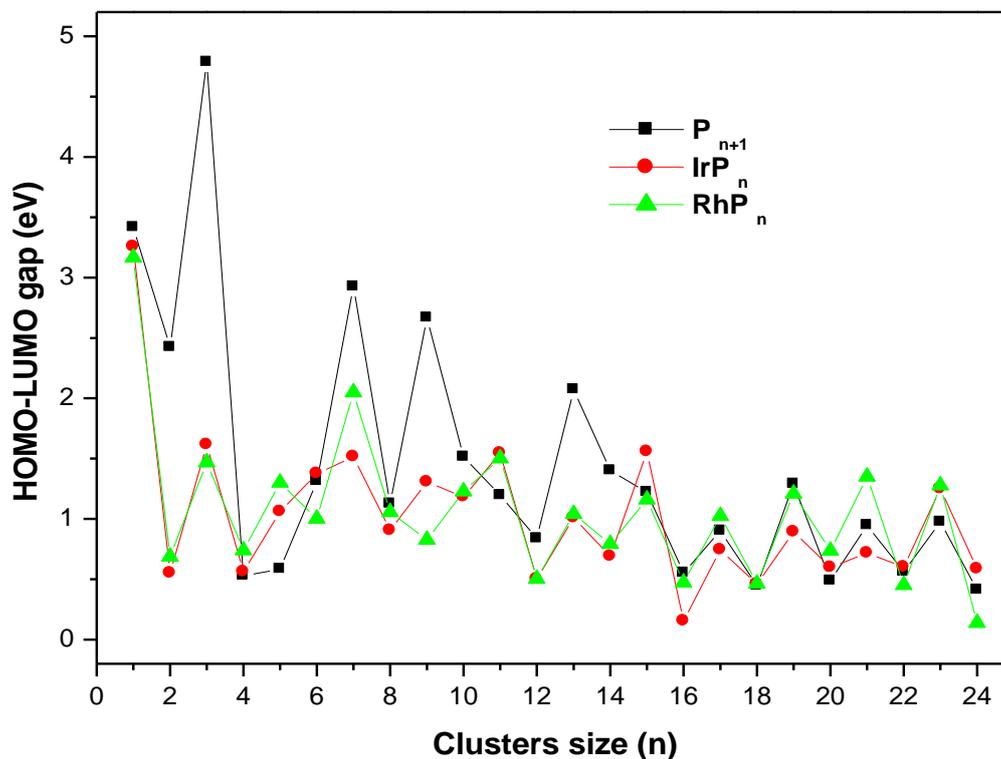


Figure 3.5 : Écart HOMO-LUMO (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).

3.3.2.4 Potentiel d'ionisation vertical et affinité électronique verticale

Pour étayer ces résultats, nous avons en outre calculé le potentiel d'ionisation verticale (VIP) et les affinités électroniques verticales (VEA). Les VEA et VIP calculés obtenus sont rapportés dans les tableaux 3.2 et 3.3, tandis que leurs évolutions en fonction de la taille des clusters sont tracées dans les figures 3.7 et 3.8 avec celles des clusters P_{n+1} . Le VIP peut donner des informations sur la capacité d'un cluster à perdre un électron de valence.

Les VIP des clusters MP_n sont plus petits que ceux des clusters P_{n+1} , sauf $n = 15, 18$ et ils montrent un comportement oscillant et un comportement à tendance décroissante à mesure que la taille du cluster augmente.

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

Des pics prononcés sont observés à $n = 4, 8, 11$ et 15 pour IrP_n et à $n = 7, 11$ et 19 pour RhP_n , implique qu'ils ont une stabilité plus élevée que celles des clusters adjacents, ce qui est en bon accord avec l'analyse ci-dessus de $E_b(n)$ et $(\Delta_2 E)$.

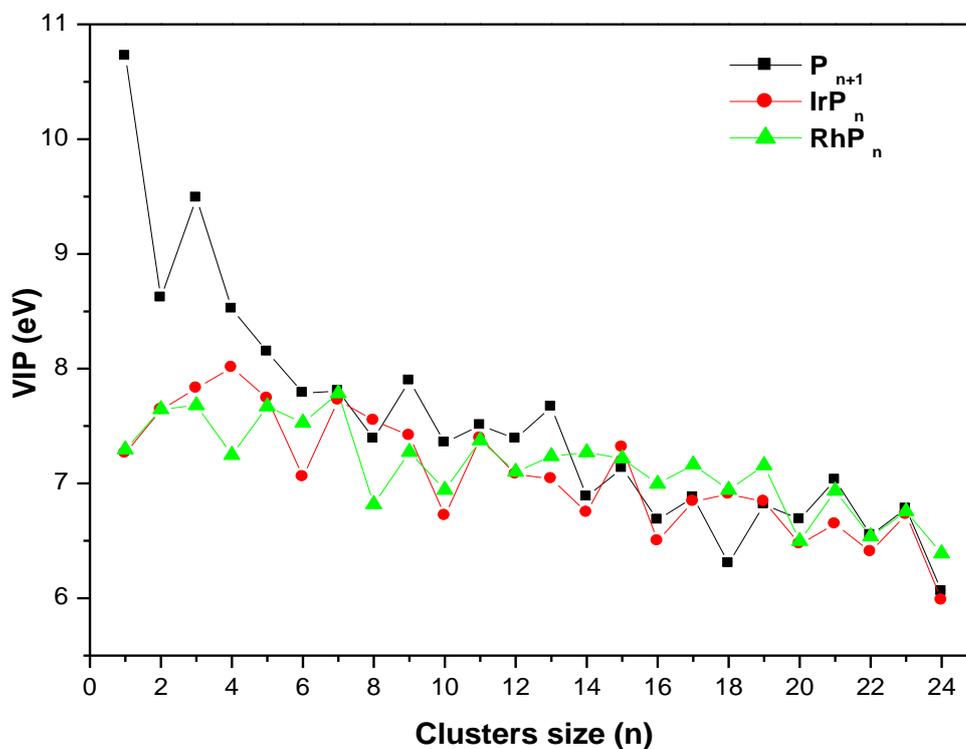


Figure 3.6 : Potentiel d'ionisation vertical VIP (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).

Pour les clusters MP_n ($M = \text{Ir}, \text{Rh}$), nos valeurs VEA calculées se situent généralement entre 0.147 et 3.390 eV. On observe un comportement oscillant avec une alternance pair-impair similaire et une tendance croissante en fonction de la taille.

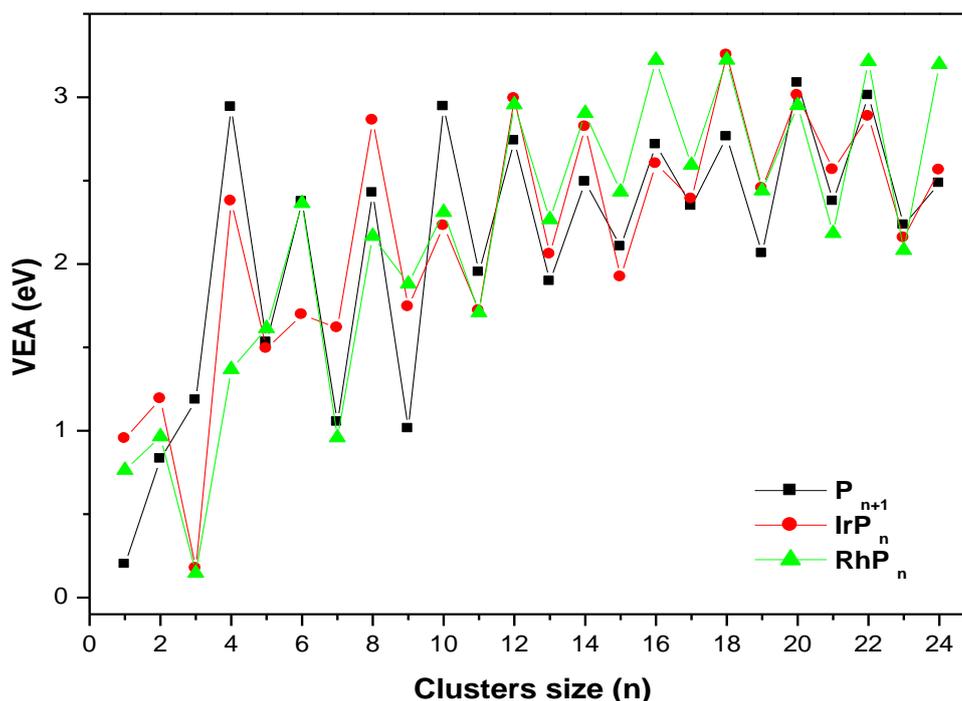


Figure 3.7 : Affinité électronique verticale VEA (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).

3.3.2.5 Dureté chimique

La dureté chimique η , est un paramètre utile pour déterminer la stabilité relative des molécules, peut être obtenue en utilisant les valeurs de VIP et VEA pour chaque cluster selon la définition de la dureté de Parrand Pearson [83, 84]. Les η calculés obtenus sont rapportés dans les tableaux 3.2 et 3.3, tandis que leurs évolutions en fonction de la taille des clusters sont tracées dans les figures 3.8. La dureté chimique à une évolution grossièrement décroissante, à mesure que la taille n augmente pour les clusters P_{n+1} et MP_n . de dureté chimique apparaissent pour des valeurs impaires de n pour les clusters P_{n+1} et MP_n , indiquant que ces clusters ont plus de stabilité et sont moins réactifs que leurs voisins à nombre pair d'atomes.

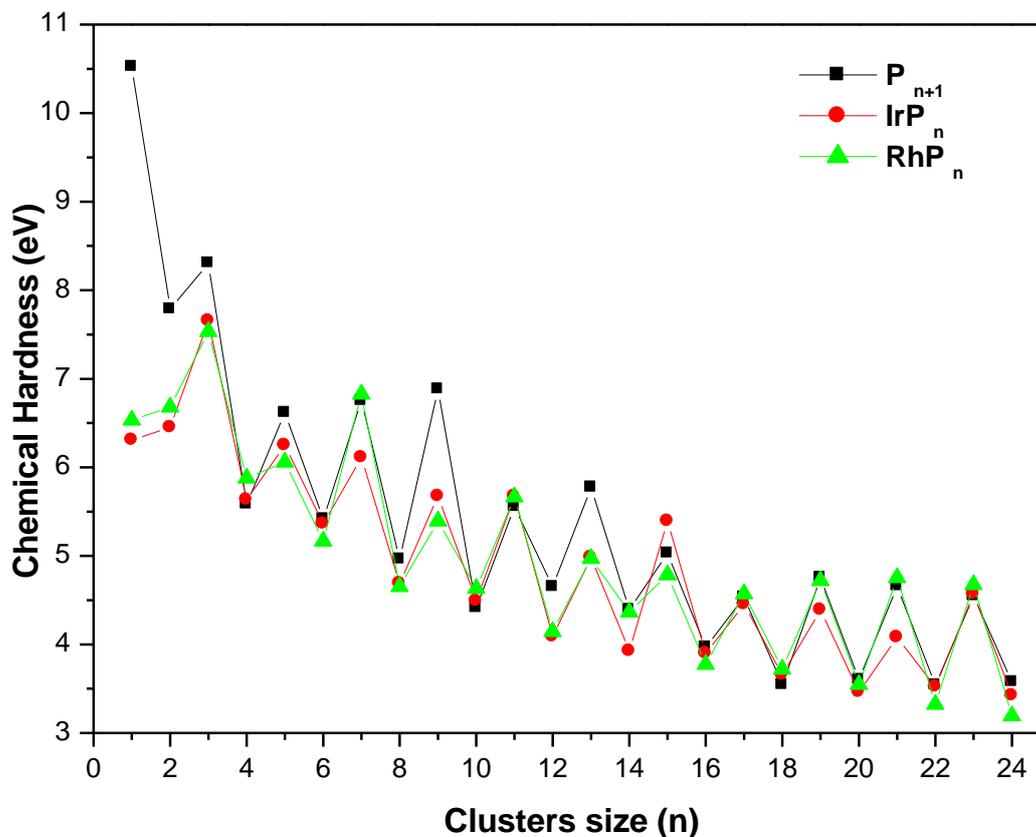


Figure 3.8 : Dureté chimique η (eV) des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , RhP_n et IrP_n ($n=1-24$).

3.3.3 Propriétés magnétiques

Dans cette section, les propriétés magnétiques des amas MP_n ($M = Rh, Ir$) ($n = 1-24$) sont étudiées. Nous décrivons les propriétés magnétiques des amas aux plus basses énergies sur la base du moment magnétique de spin total (TSM) et de la densité partielle d'états (PDOS). Les valeurs TSM des clusters MP_n sont présentées dans les tableaux 3.2 et 3.3. Leurs évolutions avec la taille pour les isomères les plus stables sont tracées sur la figure 3.9, où nous avons également tracé le moment magnétique total des clusters de phosphore pur. Le moment magnétique de spin total des clusters MP_n montrent un comportement pair-impair de TSM, ce qui est compatible aux clusters phosphore pur. En effet, les amas de nombre impair

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

présentent un moment non magnétique alors que les amas de nombre pair ont un moment magnétique de spin total de $1 \mu\text{B}$.

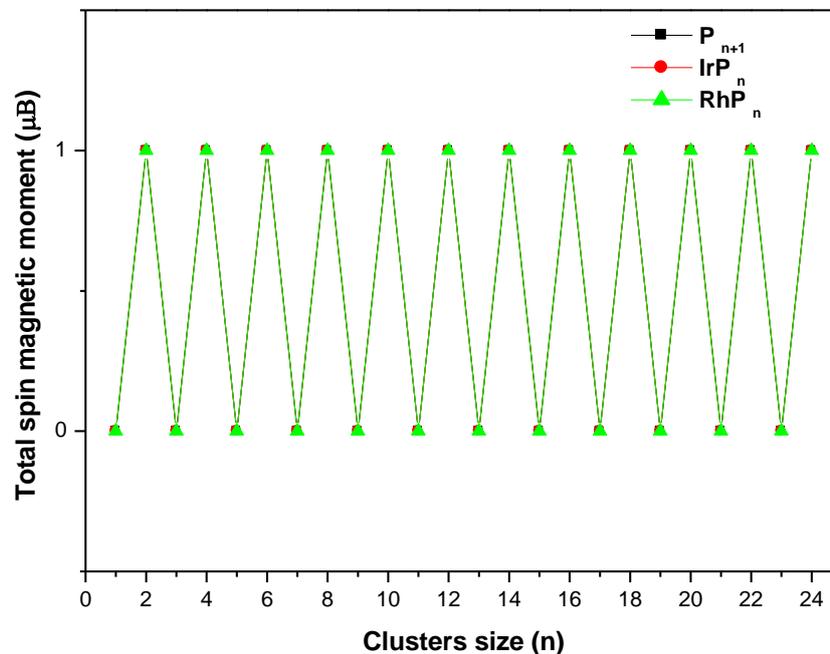


Figure 3.9 : Moment magnétique total des structures de plus basse énergie des clusters P_{n+1} , IrP_n et RhP_n ($n=1-24$).

Afin de comprendre la contribution des orbitales de valence au moment magnétique total, nous rapportons sur la Figure 3.10 la densité d'états projetée (PDOS) pour les structures d'énergie les plus basses IrP_4 , IrP_{15} , RhP_4 et RhP_{15} . Le niveau de Fermi a été pris comme origine de l'énergie, la densité de spin-down est tracée comme négative et la densité de spin-up est tracée comme positive.

Comme on peut le voir, il n'y a pas de moment magnétique dû à l'orbitale de valence dans les amas IrP_{15} et RhP_{15} , c'est-à-dire que leurs densités d'états projetées en spin up sont complètement symétriques à celles de spin down, ce qui justifie la valeur nulle du TSMM de ces clusters. Ce résultat peut être dû à des hybridations des orbitales et à des transferts de charge entre les atomes des clusters.

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

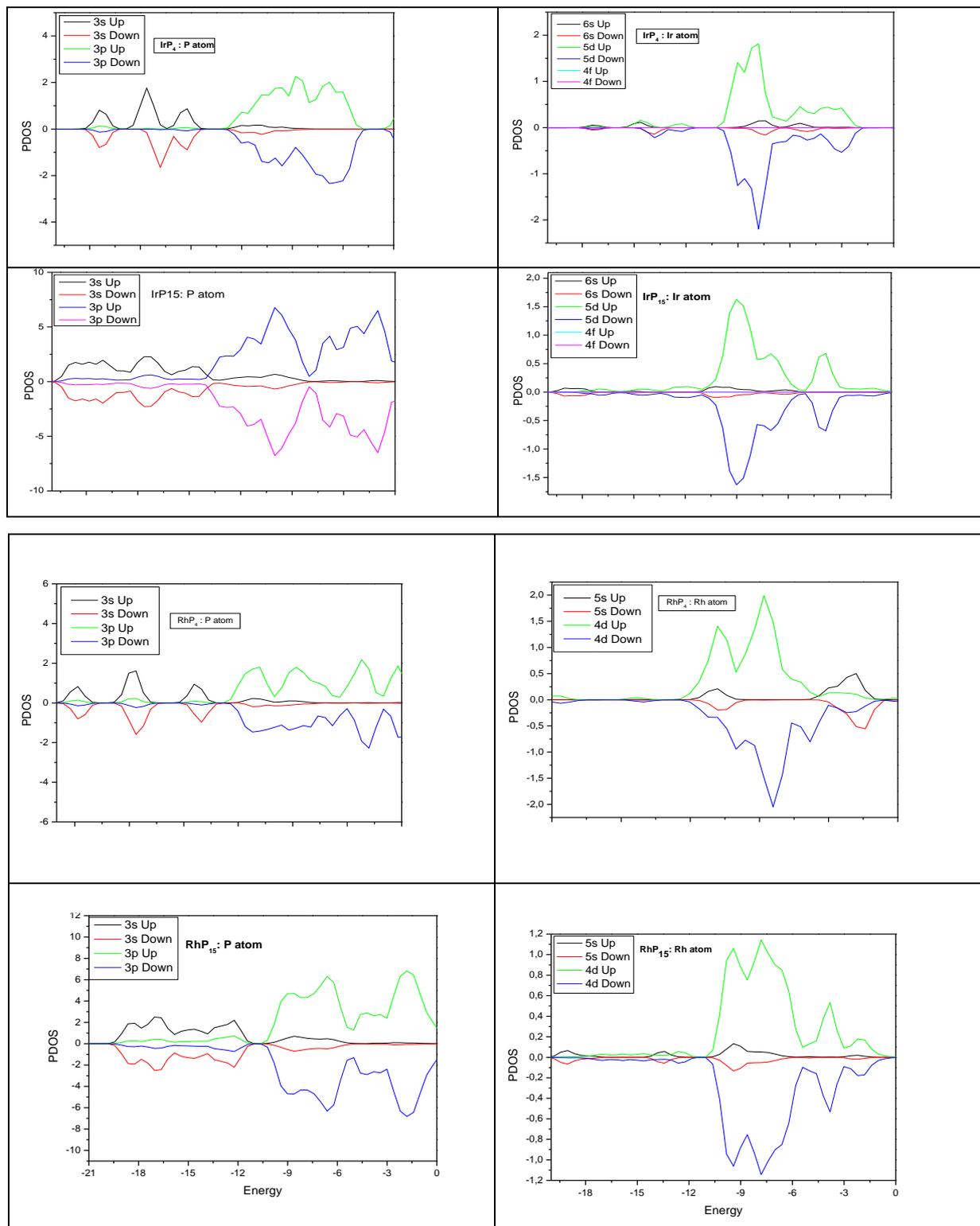


Figure 3.10 : Densités partielles d'états (PDOS) pour les clusters $IrP_{1,4,15}$ et $RhP_{1,4,15}$.

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

Ce comportement est observé pour tous les clusters MP_n avec un nombre impair d'atomes. Dans le cas de l'amas IrP_4 , le TSMM de $1\mu B$ est principalement dû aux orbitales $3s$ des atomes P, on observe qu'il n'y a pas de contribution de l'atome Ir au moment magnétique total. Cela signifie que le moment magnétique de spin de l'atome Ir, situé au centre de l'amas, est complètement désactivé par la cage P_n . Le même comportement est observé pour tous les amas à nombre d'atomes pair, où l'atome Ir est situé au centre de la cage P_n . Cependant, pour l'amas RhP_4 , le TSMM de $1\mu B$ est le résultat de la contribution de l'orbitale $4d$ de l'atome Rh et très peu de l'orbitale $3p$ de l'atome P.

3.4 Etude comparative sur les amas dopés au Phosphore

Les métaux de transition qui ont été utilisés comme agent dopant dans les calculs ab-initio des clusters de Phosphore étudiés le long de ce travail de thèse et qui vont servir à montrer la différence entre ces éléments lors de leur intégration dans une matrice d'accueil pour comparaison. Comme il est clair nous allons examiner l'effet de la substitution des atomes de P par un atome de transition situé dans la même colonne du tableau périodique (augmentation de Z). La plupart de ces études ont été réalisées avec la DFT en utilisant la fonctionnelle de densité de corrélation d'échange Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [74] en utilisant l'approximation GGA, toutes regroupées dans le code de simulation Siesta [73]. Comme on le sait, la recherche des matériaux nanométrique (p. ex. clusters plus stable) nous amène à fournir beaucoup d'efforts et à consommer de l'énergie. A ce stade s'avère l'importance des calculs ab-initio qui nous aident à faire des combinaisons imaginaires sur machine même sont inaccessible expérimentalement. Dans notre cas, l'étude des amas de phosphore pur et dopé a des atomes de transitions nous permis de faire une comparaison qui peut nous aider à prévoir le comportement de telle famille de matériaux. Ainsi, la suggestion d'être dopé avec un atome de transition ou remplacé par un atome comme dans notre cas sera d'une manière ou d'une autre très utile pour améliorer la stabilité de la fabrication des cages et adapter leurs propriétés pour qu'elles soient utilisées comme éléments de base pour les matériaux assemblés en cluster.

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

Une étude systématique a été réalisée en remplaçant l'atome de nickel et de cobalt dans les clusters de phosphore ($n = 1-24$) et comparée aux amas de phosphore pur. L'étude fait l'accent sur la grande amélioration de la stabilité des clusters NiP_{22} et CoP_8 , qui présentent des géométries en forme de cage à symétrie O_h et C_1 respectivement et une structure électronique particulière dans laquelle les électrons de valence des atomes P, Co et Ni sont délocalisés et présentent une structure en coque associée à la géométrie quasi-sphérique. De plus, une étude sur les clusters de phosphore dopé Ir et Rh a été réalisée, alors que les résultats mettent en évidence la grande stabilité du cluster IrP_8 et RhP_7 .

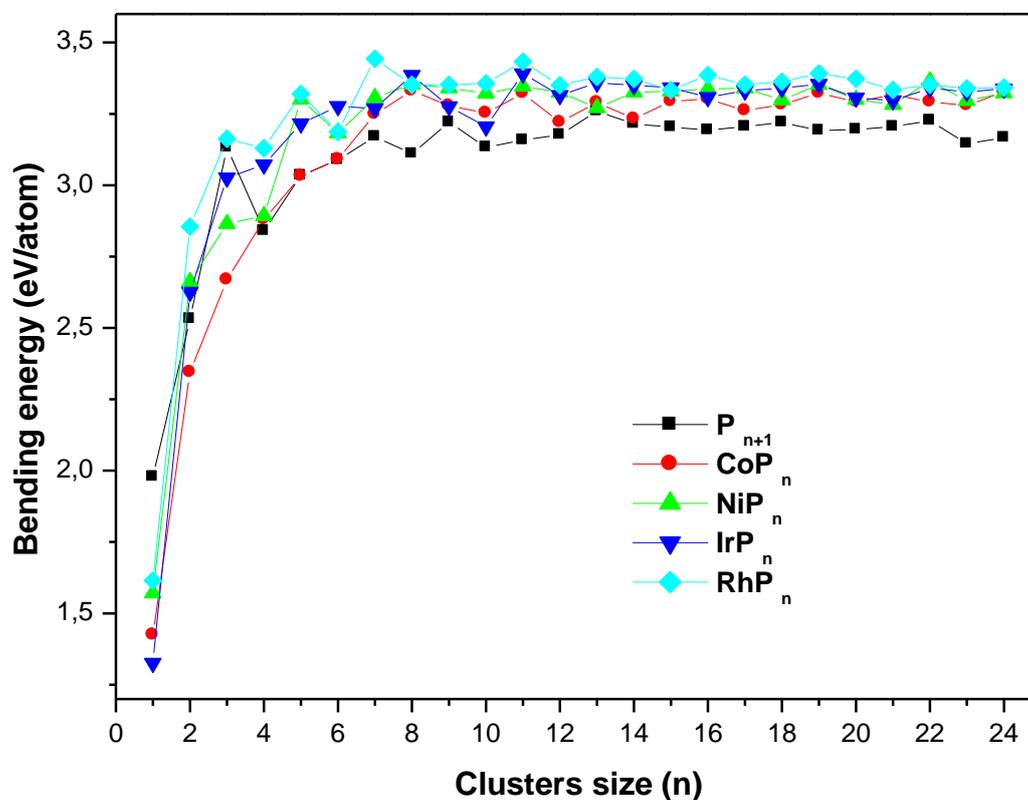


Figure 3.11 : Énergie de liaison par atome (E_b) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , et MP_n ($M= Co, Ni, Ir, Rh, n=1-24$).

La figure (3.11) montre l'énergie de liaison de différents clusters de phosphore dopés aux métaux de transitions. Il est clair que le modèle de croissance gagne en stabilité pour $n \leq 7$ et en se référant à la nature du métal, nous avons un comportement particulier. À mesure

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

que n dépasse 7, nous constatons un taux lent jusqu'à $n = 24$. Selon l'énergie de liaison, les atomes P_n dopés à l'atome Co révèlent une faible stabilité parmi tous les autres clusters, alors pour les amas de phosphore dopés au Rh et Ni , ils présentent une stabilité élevée par rapport au reste des amas. De même, parmi tous les clusters visibles, RhP_7 semble être le plus stable. Des caractéristiques communes dans TMP_n peuvent être tirées. La plupart des clusters les plus stables dopés aux métaux de transition présentent une structure en forme de cage endoédrique dont les atomes métalliques occupent le centre de la cage.

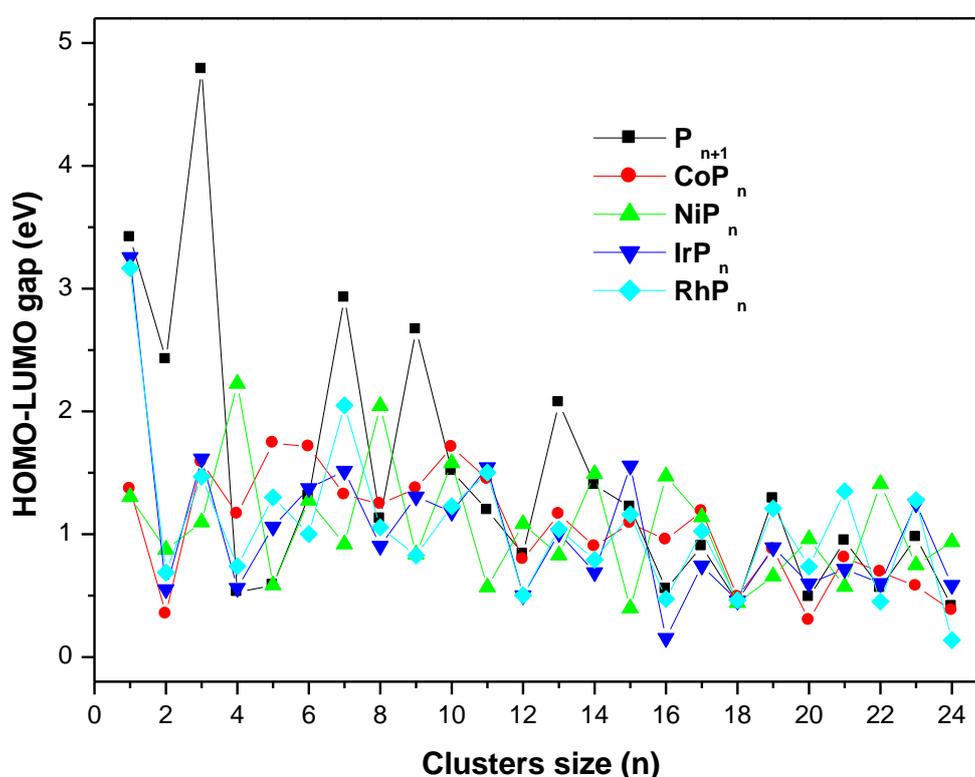


Figure 3.12 : Écart HOMO-LUMO (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , et MP_n ($M = Co, Ni, Ir, Rh, n = 1-24$).

Dans le cas de l'HOMO-LUMO Gap, (figure 3.12) nous distinguons un comportement oscillant pour l'ensemble des candidats, dans lequel l'intervalle électronique des clusters dopés, oscille entre 0,15 eV et 2,3 eV, ce qui signifie entre un comportement proche du métal et du semi-conducteur. Les clusters prononcés avec un grand écart sont ceux qui nécessitent plus d'énergie pour faire déplacer un électron du HOMO vers le LUMO, en nommant pour RhP_n les suivant $n = 5, 7, 9, 11$ et 21 , et pour IrP_n nous avons $n = 3, 5, 7, 11$ et 13 . Une énergie de gap de 1,5 eV a été obtenue pour NiP_{22} . Dans la nature quasi métallique des amas MP_n on

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

peut distinguer CoP_n (avec $n= 2, 12, 20, 23$ et 24) et pour NiP_n on a ($n=5, 7, 9, 11, 15, 18$ et 21) et donc une énergie plus faible à fournir pour exciter la structure.

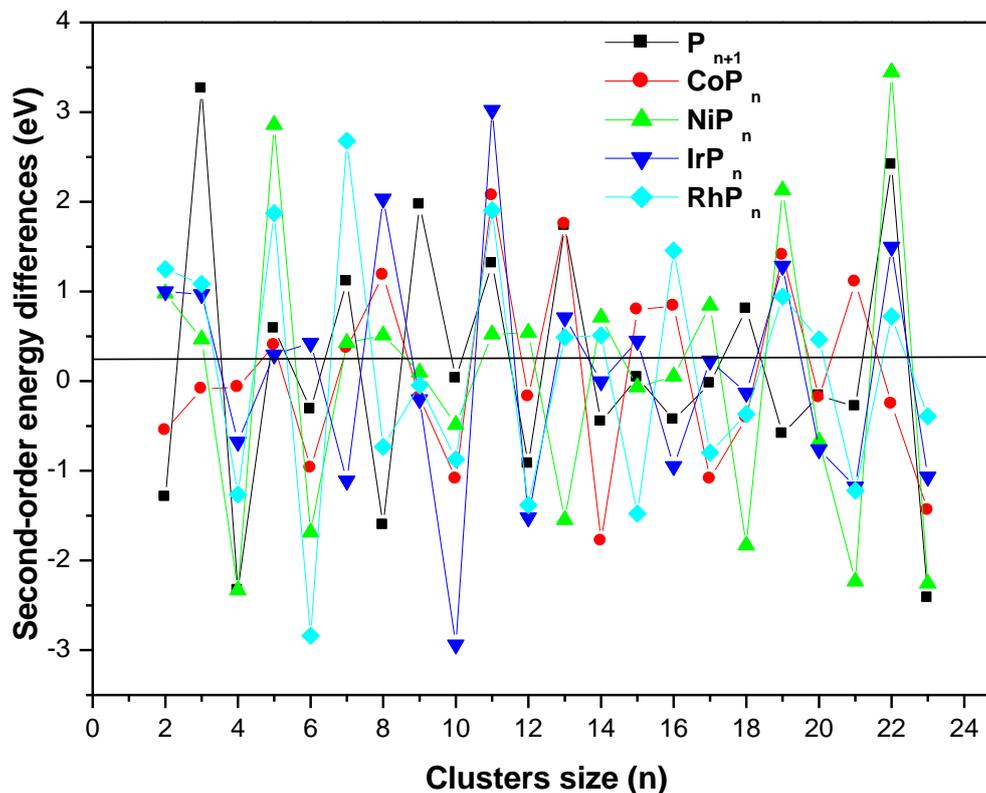


Figure 3.13 : Différence d'énergie de second ordre (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , et MP_n ($M= Co, Ni, Ir, Rh, n=1-24$).

Dans la mesure de bien situer les clusters les plus stables, s'impose la différence d'énergie du second ordre ($\Delta^2 E$) qui est également un indicateur important qui mesure la stabilité relative d'un cluster par rapport à ses voisins immédiats. Il est précisé que les clusters avec des valeurs positives sont plus stables que leurs plus proches voisins. Les maxima sont trouvés à $n = 8, 11$ pour le CoP_n et IrP_n , à $n = 22$ pour les clusters NiP_n et à $n = 7$ pour RhP_n respectivement, (voir figure 3.13) indiquant que ces clusters sont plus stables que les voisins. Ce résultat est en excellent accord avec le résultat ci-dessus.

Les propriétés magnétiques des clusters P_{n+1} et MP_n ($M = Co, Ni, Rh, Ir$ pour $n = 1-24$) sont présentés en fonction de la valeur du moment magnétique de spin total (TSMM) calculé pour les structures de plus basse énergie. Elle a été définie comme la différence entre

Etude théorique sur Clusters RhP_n et IrP_n

les populations totales de charges de Mullikan dans les électrons à spin ascendant et à spin descendant. Leur évolution avec la taille est tracée sur la figure 3.14.

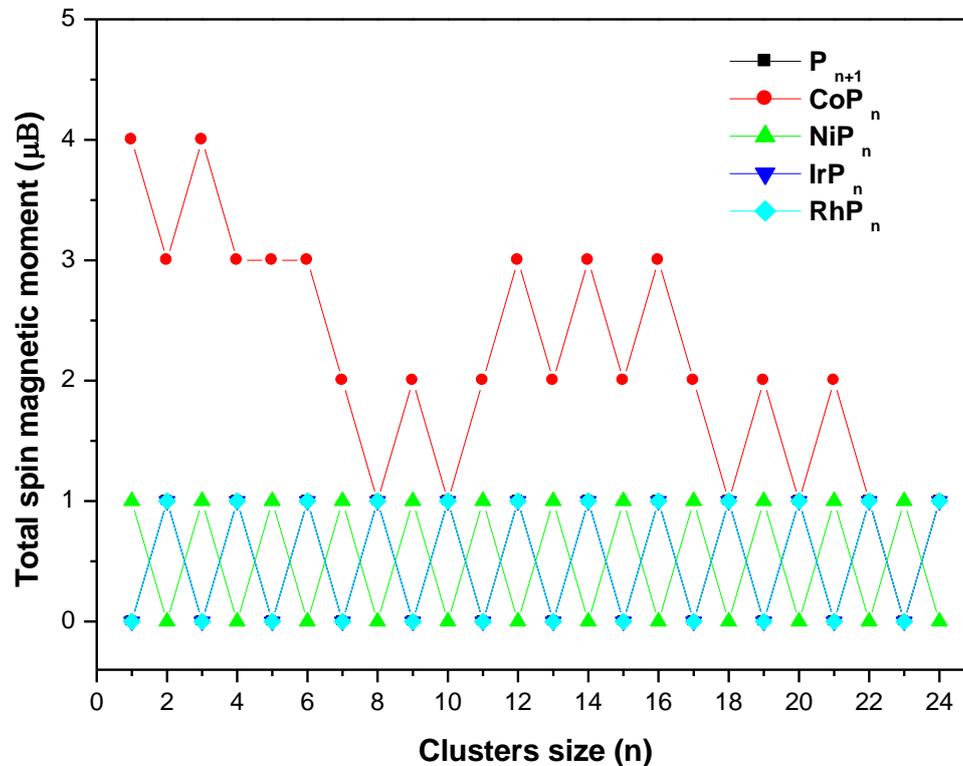


Figure 3.14 : Différence d'énergie de second ordre (eV) des structures de plus basse énergie des amas P_{n+1} , et MP_n ($M= Co, Ni, Ir, Rh, n=1-24$).

Le premier résultat important est qu'un comportement inverse impair-pair de TSMM a été observé pour les clusters P_{n+1} et NiP_n . En effet, le TSMM est nul pour les valeurs impaires de n dans P_{n+1} et pour les valeurs paires de n pour les clusters NiP_n . Le TSMM est de $1 \mu B$ pour les valeurs paires de n dans P_{n+1} et pour les valeurs impaires de n pour les clusters NiP_n . Ce résultat peut être directement lié au nombre impair d'électrons de valence dans l'atome P et au nombre pair d'électrons de valence dans l'atome Ni. Ensuite, la valeur TSMM est de $1 \mu B$ pour une valeur impaire du nombre total d'électrons ou de 0 pour les valeurs paires. Meme comportement est aussi remarquable pour les clusters de RhP_n et de IrP_n , ou on distingue des valeurs pair impair entre $0 \mu B$ et $1 \mu B$. Ce résultat pourrait être dû à des hybridations orbitales et à des transferts de charges entre les atomes des clusters. La valeur la plus élevée de TSMM est observée pour les petits clusters P_n dopés au Cobalt, avec une plus grande valeur de TSMM ($4\mu B$) pour des clusters CoP et CoP_3 .

3.5 Conclusion

Nous avons étudié la structure, les stabilités, les propriétés électroniques et magnétiques d'une série d'amas MP_n dans la gamme de 1 à 24 atomes avec $M = \text{Rh}$, et Ir en utilisant les premiers principes de calculs DFT. Les résultats sont comparés aux propriétés d'amas P_n purs. La structure de MP_n diffère généralement de celle des clusters P_{n+1} , et pour les clusters avec $n > 2$ préfèrent être une structure 3D et l'atome de dopage M favorise la position périphérique pour la petite taille ($n < 8$) et adopte généralement des structures endohédriques où M est entouré d'atomes P , conduisant à des structures en forme de cage ouvertes ou fermées dans le cas d'amas de grande taille.

Leur stabilité relative a été explorée en utilisant à la fois l'énergie de liaison par atome, la différence d'énergie du second ordre, les écarts HOMO – LUMO, le potentiel d'ionisation verticale et l'affinité électronique et la dureté chimique. En général, certaines propriétés énergétiques présentent des oscillations paires-impaires. Nos résultats montrent que $\text{IrP}_{8,11}$ et $\text{RhP}_{7,11}$ sont plus stables que leurs amas voisins. Les valeurs de TSMM des clusters MP_n sont similaires à celles des clusters P_{n+1} . La densité d'états projetée (PDOS) des clusters a été discutée pour comprendre l'origine de ces propriétés magnétiques particulières.

Conclusion Générale et Perspective

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous avons présenté une étude approfondie des propriétés structurales, électroniques et optiques des atomes de Co, Ni, Rh et Ir substitués dans des structures bidimensionnelles et tridimensionnelles de clusters de Phosphore dans une plage de taille de 1 à 24 atomes. En appliquant des méthodes de calcul ab initio avec l'utilisation de l'outil DFT basé sur différentes approximations sous l'utilisation du code SIESTA, nous avons décrit avec succès les propriétés physiques et chimiques liées à ces semi-conducteurs qui incluent des métaux de transition comme impuretés.

Dans le cas des atomes Co et Ni dans les clusters MP_n , l'atome M dopant privilégie la position périphérique pour les petites tailles ($n < 10$) et se déplace généralement vers la position endoédrique dans le cas des clusters de grande taille, notamment dans le cas des clusters NiP_n . La substitution des atomes de Co et Ni améliore la stabilité des amas de phosphore. Les clusters NiP_n sont généralement plus stables que les clusters CoP_n de même taille, ce qui peut être lié aux propriétés structurales des deux systèmes. Le moment magnétique de spin total dépend de la taille et de la composition des amas. Lorsqu'il n'est pas nul, il est généralement dû aux orbitales 3p de l'atome P dans les amas P_{n+1} purs, à l'orbitale 3p de l'atome P et à l'orbitale 3d de l'atome Ni dans les amas NiP_n et principalement aux orbitales 3d d'atome de Co dans les clusters CoP_n . Nous espérons que ce travail pourra être utile pour les futures études expérimentales et théoriques sur la formation et les propriétés des agrégats de phosphore dopés aux métaux et des matériaux assemblés.

Dans l'échantillons d'atomes de Rh et Ir substitués dans les clusters P_n avec la même gamme de taille, nous mettons en évidence la structure de MP_n diffère généralement de celle des clusters P_{n+1} . Tandis les clusters avec $n > 2$ préfèrent être une structure 3D et l'atome de dopage M favorise la position périphérique pour la petite taille ($n < 8$) et adopte généralement des structures endohédriques où M est entouré d'atomes P, conduisant à des structures en forme de cage ouvertes ou fermées dans le cas d'amas de grande taille.

Leur stabilité relative a été explorée en utilisant à la fois l'énergie de liaison par atome, la différence d'énergie du second ordre, les écarts HOMO – LUMO, le potentiel d'ionisation verticale et l'affinité électronique et la dureté chimique. En général, certaines propriétés énergétiques présentent des oscillations paires-impaires. Nos résultats montrent que $IrP_{4,8}$ et

RhP_{7,11} sont plus stables que leurs amas voisins. Les valeurs de TSMM des clusters MP_n sont similaires à celles des clusters P_{n+1}. La densité d'états projetée (PDOS) des clusters a été discutée pour comprendre l'origine de ses propriétés magnétiques particulières.

Perspectives

Notre objectif principal dans la réalisation de cette thèse était d'examiner la richesse des propriétés des clusters de Phosphore ainsi que les modifications lors de la substitution d'atomes de transition. Nous avons essayé de comprendre et d'expliquer l'origine de la stabilité remarquable et des structures variées avec la capacité de tels clusters à répondre à une excitation optique avec une variante d'excitation de super coquille pour prédire d'éventuels blocs de construction dans le but de les utiliser comme unités assemblées pour les nanomatériaux. L'une des perspectives est de faire des études sur les clusters précédents ou le plus remarqué sur l'adsorption sur différentes surfaces de monocouches d'éléments choisis ou même de composés ayant des utilisations spécifiques dans la nano-industrie. A l'attention de faire un travail expérimental selon cette classe de matière et de développer de nouveaux domaines d'application.

Références

- [1] Jena, P. Clusters and Nanomaterials for Sustainable Energy. *ACS Energy Letters*, 428–429 (2020).
- [2] W. Cai, D. W. Shin, K. Chen, O. Gheysens, Q. Cao, S. X. Wang, S. S. Gambhir, X. Chen, *Nano Lett.*, 6, 669-676 (2006).
- [3] N. D. Bronstein, Y. Yao, L. Xu, E. O'Brien, A. S. Powers, V. E. Ferry, A. P. Alivisatos, R. G. Nuzzo, *ACS Photonics*, 2, 1576-1583 (2015).
- [4] X. Kong, Effet de la taille sur la différence d'intensité du signal entre les ions de cluster de phosphore impairs et pairs, *Acta Phys. : Chim. Péché.* 29 486–490 (2013).
- [5] L. Guo, H. Wu, Z. Jin, First principles study of the structure, electronic state and stability of AlnPm^+ cations, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 680 121–126 (2004).
- [6] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter*, 14, 2745 (2002).
- [7] W. A. de Heer, The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models, *Rev. Mod. Phys.* 65 611 (1993).
- [8] M. Brack, The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches, *Rev. Mod. Phys.* 65 677 (1993).
- [9] F. Bletto, and R. Ferrando, Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects, *Rev. Mod. Phys.* 77, 371 (2005).
- [10] F. Calvo Ed., *Nanoalloys: from fundamentals to emergent applications*, 2nd ed., Elsevier, ISBN: 9780128223888 (2020).
- [11] J. Donohue, The preparation of Ln_2MX_5 where Ln= rare earths, M= Zr and Hf, and X= S, Se, *Mater. Sci.* 7, 444 ISBN 0-471-21788-3 (1974).
- [12] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, PergamonPress, Oxford, (1985).
- [13] R. Huang, Z. Liu, P. Zhang, Y. Zhu, F. Lin, J. Zhao, L. Zheng. Mass distributions of laser generated aluminum, phosphorus and sulfur cluster cations and anions. *Chinese J. Struct. Chem.* 12 180-186 (1993).
- [14] R. Huang, Z. Liu, H. Liu, L. Chen, Q. Zhang, C. Wang, L. Zheng, F. Liu, S. Yu, X. Ma, Collision-induced dissociation of mass-selected phosphorus cluster cations, *Int. J. Mass. Spect. Ion. Process.* 151 55-62 (1995).
- [15] R. Huang, H. Li, Z. Lin, S. Yang, Experimental and Theoretical Studies of Small Homoatomic Phosphorus Clusters, *J. Phys. Chem.* 99 1418-1423 (1995).

- [16] J. Donohue, The Structures of the Elements, Material Science , 7 444 (1974).
- [17] T. P. Martin, U. Näher , Les mesures sur les amas de phosphore ont maintenant été étendues bien au-delà, Z. Phys. D, 3, p. 211 (1986).
- [18] R. Huang, P. Zhang, W. Li, J. Su, L. Zheng, Mass spectrometry of laser generated positive and negative phosphorus cluster ions, Acta Phys. - Chim. Sin. 7 646-647 (1991).
- [19] L. R. Maxwell, SB Hendricks, VM Mosley, Electron Diffraction by Gases, J. Chem. Phys. 3 699 (1935).
- [20] A.V. Boulgakov , OF Bobrenok , VI Kosyakov , I. Ozerov , W. Marine , M. Hedén , F. Rohmund et EEB Campbell , Amas de phosphore : synthèse en phase gazeuse et structures possibles en forme de cage et de chaîne , Physique de l'état solide , 44 617–622 (2002).
- [21] S. Yang, L. Mu, X. Kong, Collision-induced dissociation mass spectrometry of phosphorus cluster anions P_{2m+1}^- ($3 \leq m \leq 20$), International J. of Mass Spectrometry 399–400 27–32 (2016).
- [22] Y. Wang, Y. Li, S. Cao, J. Yu, nitrure de carbone modifié par cluster Ni-P vers une production efficace d'hydrogène photocatalytique , Chinese Journal of Catalysis 40 867–874 (2019).
- [23] J. Kibsgaard and T. F. Jaramillo, Molybdenum Phosphosulfide: An Active, Acid-Stable, Earth-Abundant Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, Angew. Chem, Int. Ed. 53 14433–14437 (2014).
- [24] P. Xiao, M. A. Sk, L. Thia, X. M. Ge, R. J. Lim, J. Y. Wang, K . H. Lim et X. Wang, Molybdène le phosphore comme électrocatalyseur efficace pour la réaction de dégagement d'hydrogène, Energy Environ. Sci, 7 2624–2629 (2014).
- [25] J. M. McEnaney, J. C. Crompton, J. F. Callejas, E. J. Popczun, A. J. Biacchi, N. S. Lewis and R. E. Schaak, Amorphous Molybdenum Phosphide Nanoparticles for Electrocatalytic Hydrogen Evolution, Chem. Mater, 26 4826–4831 (2014).
- [26] J. M. McEnaney, J. Chance Crompton, J. F. Callejas, E. J. Popczun, C. G. Read, N. S. Lewis and R. E. Schaak, Electrocatalytic hydrogen evolution using amorphous tungsten phosphide nanoparticles, Chem. Commun, 50 11026–11028 (2014).
- [27] Y. Xu , R. Wu, J. Zhang, Y. Shi et B. Zhang, Anion -exchange synthesis of nanoporous Fe Pnanosheets as electrocatalysts for hydrogène evolution reaction , Chem. Commun . 49 6656–6658 (2013).
- [28] J. F. Callejas, J. M. McEnaney, C. G. Read, J. C. Crompton, A. J. Biacchi, E. J. Popczun, T. R. Gordon, N. S. Lewis and R. E. Schaak, Electrocatalytic and photocatalytic hydrogen

production from acidic and neutral-pH aqueous solutions using iron phosphide nanoparticles, *ACS Nano*. 8 11101–11107 (2014).

[29] E.J. Popczun, J.R. McKone, C.G. Read, A.J. Biacchi, A.M. Wilttrout, N.S. Lewis, R.E.Schaak, Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction *J. Am. Chem. Soc.* 135 9267–9270 (2013).

[30] J. Tian, Q. Liu, A.M. Asiri et X. Sun, Phosphore de cobalt nanoporeux autoportant réseaux de nanofils : une cathode 3D efficace à évolution d'hydrogène sur la large plage de pH 0-14, *J. Am. Chim. Soc.* 136 7587–7590 (2014).

[31] Z. Huang, Z. Chen, Z. Chen, C. Lv, H. Meng, C. Zhang, Ni₁₂P₅ Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Hydrogen Generation via Electrolysis and Photoelectrolysis, *ACS Nano* 8 8121–8129 (2014).

[32] J. Kibsgaard, C. Tsai, K. Chan, J.D. Benck, J.K. Norskov, F. Abild-Pedersen, T.F. Jaramillo, Designing an improved transition metal phosphide catalyst for hydrogen evolution using experimental and theoretical trends, *Energy Environ. Sci.* 8 3022–3029 (2015).

[33] Y.M. Shi, B. Zhang, Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction, *Chem. Soc. Rev.* 45 1529–1541 (2016).

[34] L. Jin, H. Xia, Z. Huang, C. Lv, J. Wang, M.G. Humphrey, C. Zhang, Phase separation synthesis of trinickel monophosphide porous hollow nanospheres for efficient hydrogen evolution *J. Mater. Chem. A* 4 10925–10932 (2016).

[35] A. B. Laursen, R. B. Wexler, M. J. Whitaker, E. J. Izett, K. U. D. Calvino, S. Hwang, R. Rucker, H. Wang, J. Ji, E. Garfunkel, M. Greenblatt, A. M. Rappe, G. C. Dismukes, *ACS Catal.* 8 4408–4419 (2018).

[36] Y. Lin, L. He, T. Chen, D. Zhou, L. Wu, X. Hou, C. Zheng, Cost-effective and environmentally-friendly synthesis of 3D Ni₂P from scrap nickel for highly efficient hydrogen evolution in both acidic and alkaline media, *J. Mater. Chem. A* 6 4088–4094 (2018).

[37] Z. Pu, Q. Liu, C. Tang, A.M. Asiri, X. Sun, Ni₂P nanoparticle films supported on a Ti plate as an efficient hydrogen evolution cathode, *Nanoscale*, 6 11031–11034 (2014).

[38] C. Tang, R. Zhang, W. Lu, Z. Wang, D. Liu, S. Hao, G. Du, A.M. Asiri, X. Sun, Energy-Saving Electrolytic Hydrogen Generation: Ni₂P Nanoarray as a High-Performance Non-Noble-Metal Electrocatalyst *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 842–846 (2017).

- [39] B. Ma, X. Duan, W. Han, X. Fan, Y. Li, F. Zhang, G. Zhang, W. Peng, Decorated nickel phosphide nanoparticles with nitrogen and phosphorus-doped porous carbon for enhanced electrochemical water splitting, *J. of Colloid and Interface Science* 567 393–401 (2020).
- [40] M. Ledendecker, S.K. Calderon, C. Papp, H.-P. Steinrueck, M. Antonietti, M. Shalom, The Synthesis of Nanostructured Ni₅P₄ Films and their Use as a NonNobleBifunctionalElectrocatalystforFullWaterSplitting *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 12361–12365 (2015).
- [41] P. Jiang, Q. Liu, X. Sun, NiP₂ nanosheet arrays supported on carbon cloth: an efficient 3D hydrogen evolution cathode in both acidic and alkaline solutions, *Nanoscale* 6 13440–13445 (2014).
- [42] F. Chen, Q. Zhu, Y. Wang, W. Cui, X. Su, Y. Li, Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Evolution on Silicon Photocathodes Interfaced with Nanostructured NiP₂ Cocatalyst Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 31025–31031 (2016).
- [43] Z.-Z. Luo, Y. Zhang, C. Zhang, H.T. Tan, Z. Li, A. Abutaha, X.-L. Wu, Q. Xiong, K.A. Khor, K. Hippalgaonkar, J. Xu, H.H. Hng, Q. Yan, Multifunctional 0D–2D Ni₂P nanocrystals-black phosphorus heterostructure, *Adv. Energy Mater.* 7 1601285 (2017).
- [44] J. Wang, D. Liu, H. Huang, N. Yang, B. Yu, M. Wen, X. Wang, P.K. Chu, X.-F. Yu, In-Plane black phosphorus/dicobalt phosphide heterostructure for efficient electrocatalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 2600–2604 (2018).
- [102] R. He, J. Hua, A. Zhang, C. Wang, J. Peng, W. Chen, J. Zeng, Molybdenum disulfide-black phosphorus hybrid nanosheets as a superior catalyst for electrochemical hydrogen evolution, *Nano Lett.* 17 4311–4316 (2017).
- [45] L. Guo, G. Ganteför, S. Hunsicker, Structure and spectroscopy of phosphorus cluster anions: Theory (simulated annealing) and experiment (photoelectron detachment) *J. Molecular Structure (Theochem)* 677 59–66 (2004).
- [46] J.N. Feng, M. Cui, X.R. Huang, P. Otto, F. L. Gu, Calculated properties of cationic phosphorus clusters P_{2n+1}⁺ with n= 3, 4, 5, and 6 *J. Mol. Struct. (Theochem)* 425 201 (1998).
- [47] T. Nakazawa, T. Igarashi, T. Tsuru, Y. Kaji, S. Jitsukawa, Density functional calculations for small iron clusters with substitutional phosphorus, *Journal of Nuclear Materials* 417 1090–1093 (2011).
- [48] Y. Valadbeigi, Phosphorus-doped nitrogen clusters (N_nP_m): Stable high energy density materials, *Chemical Physics Letters* 645 195–199 (2016).

- [49] X. Fu, Y-E. Xie, Y-P. Chena and al, Predicting two-dimensional carbon phosphide compounds: C_2P_4 by the global optimization method, *Comp Materials Sci* 144 70–75(2018).
- [50] V.S. Stepanyuk, B.L. Grigorenko, A. Szasz, A.A. Katsnelson, L.M. Watson, Computer modeling of small clusters in nickel-phosphorus systems, *J. Non-Cryst Solids*. 176 133-139 (1994) .
- [51] S. Mahtout, N. Amatousse, F. Rabilloud, Structural electronic and magnetic properties of P_{n+1} and FeP_n clusters, *Comp Theor. Chem*. 1122 16–26 (2017).
- [52] Schrödinger. E, über das verhältnis der heisenberg-born-jordanschen quantenmechanik zu der meinen *Annalen der Physik*, 79, 734, (1926).
- [53] Born, M., & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389, 457-484, (1927).
- [54] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01), 89, (1928).
- [55] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems *Z. Phys.* 61, 126 (1930).
- [56] Thomas, H, L. The Calculation of Atomic Fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542-548. (1927).
- [57] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik* 48, 73–79, (1928).
- [58] Hohenberg, P., & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871, (1964).
- [59] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140, 1133–1138. (1965).
- [60] W. T. Lee, D. C. Brune, R. Lo Brutto et R. E. I. Blankenship, *Arch. BioChem. Biophys.* 318, 80 (1995).
- [61] R. Van Leewen, in *Kohn-Sham Potentials Density Functional Theory* (1994).
- [62] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, Molecules, Solid and Surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46, 6671-6687, (1992).

- [63] D. R. Hamman, M. Schuller, and Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett* 43:1494. (1979).
- [64] G. Bachelet, D. Hamman, and M. Schluter, Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Phys. Rev. B* 28, 4199 (1982).
- [65] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892–7895, (1990).
- [66] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials, *Phys. B*, 54:1703. (1996).
- [67] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn, *Phys. Rev. B*, 58 3641, (1998).
- [68] K. B. Winberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 87. 1070. (1965).
- [69] W. H. Press, B. P. Flanning, S. A. Tenkolsky et W. T. Vetterling “Numérical Recipies“, Cambridge U, P, New-York, pp. 274, (1986).
- [70] V. S. Stepanyuk, B. L. Grigorenko, A. Szasz, A. A. Katsnelson, L. M. Watson, Modélisation informatique de petits clusters dans les systèmes nickel-phosphore, *J. Non-Cryst Solids*. 176 133-139 (1994).
- [71] The SIESTA group, E. Artacho, J. M. Cella, J. D. Gola, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón. D. Sanchez-Portal and J. M. Soler, (1996-2016).
- [72] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. of Physics: Condensed Matter*, 14 2745, (2002).
- [73] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernserhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 3865 (1996).
- [74] N. Troullier, JL Martins, Pseudopotentiels efficaces pour les calculs d'ondes planes. *Phys. Rév. B : Condens. Matière Matière*. *Phys.* 43 1993–2006 (1991).
- [75] D. Wang, C. Xiao, W. Xu, The phosphorus clusters P_n ($n = 1-6$) and their anions: Structures and electron affinities, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 759 225–238 (2006).
- [76] J.-G. Han, J. A. Morales, A theoretical investigation on fullerene-like phosphorus clusters, *Chem. Phys. Lett.* 396 27 (2004).
- [77] N. J. Brassington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, the vibration raman spectrum of P_4 , *J. Raman Spectrosc.* 11 346 (1981).

- [78] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
- [79] Q.-M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y.-C. Li, The effects of nitrogen on the configurations and magnetic moments of small iron, cobalt and nickel clusters, *Phys. Rev. A*, 358, 289 (2006).
- [80] R. Du, Y. Xu, Y. Sun, X. Wu, structure characteristics of 98-atom Cp-Pt clusters, *J. Alloys Comp.* 774 677 (2019).
- [81] A. Kant, B. Strauss, Dissociation energies of diatomic molecules of the transition elements. II. Titanium, chromium, manganese and cobalt, *J. Chem. Phys.* 41 3806 (1964).
- [82] M. D. Morse, G. P. Hansen, P. R. R. Langridge-Smith, L. S. Zheng, M. E. Geusic, D. L. Michalopoulos, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 80 5400 (1984).
- [83] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37 785 (1988).
- [84] P. Calaminici, Is the trend of the polarizability per atom for all small 3d transition metal clusters the same? The case of N_n ($n \leq 5$) clusters, *J. Chem. Phys.* 128 164317 (2008).
- [85] J. C. Pinegar, J. D. Langenberg, C. A. Arrington, E. M. Spain, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* 102 666 (1995).
- [86] R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
- [87] R.G Parr, R.G Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* 105 7512–7516 (1983).
- [88] H. Wang, N. Hu, D. J. Tao, Z. H. Lu, J. Nie, X. -S. Chen, Structural and electronic properties of phosphorus-doped titanium clusters: A DFT study, *Comp. and Theo. Chem.* 977 50–54 (2011).
- [89] J. G. Han, J. A. Morales, A theoretical investigation on fullerene-like phosphorus clusters, *Chemical Physics Letters* 396 27–33 (2004).
- [90] Xiangjun Kuang, Xinqiang Wang, Gaobin Liu, Geometrical structures and probable dissociation channels of CrP_m^+ ($m=2, 4,6,8$) clusters, *Physica B* 405 3328–3333 (2010).
- [91] N.J. Brassington, H.G.M. Edwards, D.A. Long, The vibration-rotation Raman spectrum of P_4 , *J. Raman Spectrosc.* 11 346–348 (1981).
- [92] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of phosphorus-doped titanium clusters: A DFT study*, *J. Comp and Theo Chem*, 977 50–54 (2011).

- [93] Y. Liu, J. Zhang, J. Li, X. Liang, H. Duan, Hydrogen, oxygen and nitrogen adsorption on Rh_n ($n = 2-5$, $X = 3d, 4d$ atoms) clusters: A DFT study, *Comput and Theo. Chem.* 1085 56–65 (2016).
- [94] A.Z. de Oliveira, F.E. Jorge, Structural, electronic, electrical, and magnetic properties of Rh_n ($1 \leq n \leq 13$) clusters, *Comput and Theo. Chem.* 1177 112765 (2020).
- [95] T. D. Hang, H. M. Hung, L. N. Thiem, H. M. T. Nguyen, Electronic structure and thermochemical properties of neutral and anionic rhodium clusters Rh_n , $n = 2-13$. Evolution of structures and stabilities of binary clusters Rh_mM ($M = Fe, Co, Ni$; $m = 1-6$), *Comput and Theo Chem.* 1068 30–41 (2015).
- [96] H. Wang, H. Haouari, R. Craig, Y. Liu, J.R. Lombardi, D.M. Lindsay, Spectroscopy of mass-selected rhodium dimers in argon matrices, *J. Chem. Phys.* 106 2101–2104 (1997).
- [97] K.A. Gingerich, D.L. Cocke, Thermodynamic confirmation for the high stability of gaseous TiRh as predicted by the Brewer–Engel metallic theory and the dissociation energy of diatomic rhodium, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1 536 (1972).
- [98] A. Posada-Borbón, A. Posada-Amarillas, Theoretical DFT study of homonuclear and binary transition-metal dimers, *Chem Phys Letters.* 618 66–71 (2015).
- [99] K. Gao, X. R Zhang, Zh. C. Yub, P. Y. Huo, Structure stability and electronic properties of Pt_mIr_n ($m+n=2-7$) clusters: A DFT study, *Comp and Theo Chem* 1138 168–175 (2018).
- [100] J.L. Jules, J.R. Lombardi, Transition metal dimer internuclear distances from measured force constants. *J Phys Chem A*, 107 1268–1273 (2003).

ANNEXE A

Le code de calcul SIESTA

Le code de calcul SIESTA

A. Le code de calcul (SIESTA)

Dans le but de comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques de ces matériaux, il est indispensable de faire des calculs et des simulations numériques qui vont nous permettre de décrire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. De nombreux codes basés sur la DFT permettent ces calculs. Parmi ces codes nous avons choisi le code siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousand of Atoms) écrit par soler et al en 2002 [29,30]. Il utilise la méthode fonctionnelle de densité de Kohn-Sham dans l'approximation de densité locale (LDA-LSD) et l'approximation de gradient généralisée (GGA) [31], incluant la polarisation de spin. Il utilise à la place des électrons de cœur des pseudo-potentiels de norme conservés sous leur forme non locale (Kleinman-Bylander). Il projette les fonctions et densités d'ondes électroniques sur une grille de l'espace réel afin de calculer les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation. Il permet l'utilisation de combinaisons linéaires d'orbitales localisées occupées (fonctions du lien de valence ou de type Wannier), ce qui rend la dépendance de la mémoire et de l'échelle de temps du calculateur linéaire avec le nombre d'atomes. Des simulations à plusieurs centaines d'atomes sont possibles avec des postes de travail modestes. Et comme il peut être compilé pour une exécution en série ou en parallèle dans un ordinateur ayant des capacités de calcul importantes.

Le programme SIESTA permet d'étudier différentes propriétés physiques des matériaux en calculant les paramètres suivants :

- ✓ Énergies totales et partielles.
- ✓ Forces atomiques, tenseurs de contraintes.
- ✓ Le moment dipolaire électrique.
- ✓ Populations atomiques et orbitales et densité électronique.
- ✓ Relaxation géométrique dans une cellule fixe ou variable.
- ✓ Dynamique moléculaire à température constante.
- ✓ Calculs de spin polarisé.
- ✓ Échantillonnage de la zone de Brillouin.
- ✓ Densité d'état locale et orbitale projetée

Le code de calcul SIESTA

- ✓ Polarisation diélectrique, vibrations (phonons) et structure de bande.

A.1 Exécution du programme

Le programme SIESTA a plusieurs exemples d'application. Pour lancer un calcul, trois fichiers sont indispensables :

- ✓ Le fichier d'entrée avec l'extension « .fdf » qui présente toutes les informations relatives au travail de simulation.
- ✓ « .vps » ou « .psf » fonctionnellement équivalent , mais ce dernier est plus facile à transporter et à consulter.

L'exécutable du programme SIESTA obtenu après sa compilation.

Après compilation du programme, plusieurs fichiers sont créés dans le répertoire :

- ✓ Le fichier **Fdf.log** (contient toutes les données utilisées, explicites ou choisies par défaut).
- ✓ Le fichier **.ion** (informations complètes sur la base et les projecteurs KB).
- ✓ Le fichier **.XV** (contient les positions et les vitesses).
- ✓ Le fichier **.STRUCT_OUT** (contient les vecteurs des cellules finales et les positions au format cristallographique).
- ✓ Le fichier **.DM** (contient la matrice de densité pour permettre un redémarrage du calcul).
- ✓ Le fichier **.ANI** (contient les coordonnées de chaque pas de déplacement des atomes).
- ✓ Le fichier **.FA** (contient les forces exercées sur les atomes).
- ✓ Le fichier **.EIG** (contient les valeurs propres de l'hamiltonien de Kohn-Sham).
- ✓ Le fichier **.out** (contient tous les résultats).

A.2 Fichier de données d'entrée

Le code de calcul SIESTA

FORMAT DE DONNÉES FLEXIBLE (FDF)

Le fichier d'entrée principal contient toutes les données physiques du système et les paramètres de la simulation à effectuer. Ce fichier est écrit dans un format spécial appelé FDF, développé par Alberto Garcia et José M. Soler. Les données peuvent être saisies dans n'importe quel ordre, Pour construire un fichier FDF il faut prendre en considération les règles suivantes :

- ✓ La syntaxe FDF est une « étiquette de données » suivie de sa valeur. Les valeurs qui ne sont pas spécifiées dans le fichier de données reçoivent une valeur par défaut.
- ✓ Tout texte précédé du caractère # est considéré comme un commentaire.
- ✓ Les valeurs logiques peuvent être spécifiées comme suit : T, true, .true, Yes, F, false, FAUX. Un espace ("un blanc") est également équivalent à "vrai".
- ✓ Les chaînes de caractères ne doivent pas être entourées de guillemets simples.
- ✓ Les valeurs réelles qui représentent une grandeur physique doivent être suivies de leur unité.
- ✓ Il est important d'inclure un point décimal dans un nombre réel pour le distinguer d'un nombre entier, afin d'éviter les ambiguïtés lors du mélange de types sur la même ligne d'entrée.
- ✓ Les structures de données complexes sont appelées blocs et sont placées entre "% étiquette de bloc " et "% étiquette de fin de bloc " (sans les guillemets).
- ✓ Si le même libellé est spécifié deux fois, le premier est prioritaire.
- ✓ Si une étiquette est mal orthographiée, elle ne sera pas reconnue (il n'y a pas de liste interne des étiquettes « acceptées » dans le programme). on peut vérifier la valeur réelle utilisée par siesta en recherchant l'étiquette dans le fichier de sortie fdf.log.

A.3 Description détaillée des options du programme

Ci-après une description des variables pouvant être définies dans le fichier d'entrée Siesta, avec leur type de données et leur valeur par défaut.

- ✓ **SystemName (string)** : une chaîne d'un ou plusieurs mots contenant un nom descriptif du système (maximum 150 caractères).

Valeur par défaut : vide.

Le code de calcul SIESTA

- ✓ **SystemLabel (chaîne)** : un seul mot (max. 20 caractères sans espaces) contenant un surnom système, utilisé pour nommer les fichiers de sortie.

Valeur par défaut : sieste

- ✓ **NumberOfSpecies (entier)** : Nombre d'espèces atomiques différentes dans la simulation. Les atomes de la même espèce, mais avec un ensemble différent de pseudo-potentiels ou de bases, sont comptés comme des espèces différentes. Valeur par défaut : il n'y a pas de valeur par défaut. Cette variable doit être spécifiée.
- ✓ **NumberOfAtoms (entier)** : nombre d'atomes dans la simulation. Valeur par défaut : il n'y a pas de valeur par défaut. Cette variable doit être fournie.
- ✓ **ChemicalSpeciesLabel (bloc de données)** : il précise les différentes espèces chimiques présentes en leur attribuant un numéro pour une identification ultérieure. Siesta reconnaît les différents atomes par le numéro atomique donné.
- ✓ **AtomicMass (bloc de données)** : il permet à l'utilisateur de saisir les masses atomiques des différentes espèces utilisées dans le calcul, ce qui est très utile dans la dynamique des isotopes par exemple. Si l'indice d'espèce n'est pas trouvé dans le bloc, Siesta attribue la masse naturelle au numéro atomique correspondant. Si le bloc est absent, toutes les masses sont naturelles. Chaque espèce est caractérisée par une ligne contenant, un indice de l'espèce (entier), et la masse désirée (réelle). L'ordre n'est pas important. S'il n'y a pas de nombres entiers ou réels dans la ligne, la ligne est ignorée.
- ✓ **Charge nette (réelle)** : spécifie la charge nette du système (en unité e). Pour les systèmes chargés, l'énergie converge lentement avec la taille de la cellule. Pour les molécules et les atomes, un terme correctif de Madelung est appliqué à l'énergie pour faciliter la convergence avec la taille des cellules (cela ne s'applique qu'aux cellules CS, CC et CFC). Pour les autres cellules ou pour les systèmes périodiques, ce terme de correction ne s'applique pas et l'utilisateur est averti par le programme [32, 33].

A.4 Pseudo-potentiels en SIESTA

Le code de calcul SIESTA

Siesta utilise des pseudo-potentiels pour représenter l'interaction électron-ion (comme le font la plupart des codes à ondes planes et contrairement aux programmes dits "tous électrons"). En particulier, les pseudo-potentiels sont de type "conservateurs de standards" et peuvent être générés par le programme Atom. Il convient de noter que tous les pseudo-potentiels doivent être soigneusement testés avant de les utiliser. Un certain nombre d'autres codes (tels que APE) peuvent générer des pseudo-potentiels que Siesta peut utiliser directement (généralement au format .psf).

Les pseudo-potentiels seront lus par Siesta à partir de différents fichiers, un pour chaque espèce définie (espèce définie dans le bloc Chemical Species Label). Les noms de fichiers peuvent être : Chemical label.vps (non formaté) ou Chemical label.« .psf », où le label chimique correspond à celui défini dans le bloc ChemicalSpeciesLabel .

Atome	ion Z	Configuration	rc (Bohr)			
			r_s	r_p	r_d	r_f
P, $Z=15$	5	$3s^2 3p^3 3d^0$	1.70	1.88	2,00	2,00
Co, $Z=27$	7	$4s^2 4p^0 3d^5$	2,38	2.44	2,23	2,23
Ni, $Z=28$	10	$3d^8 4s^2 4d^0 4f^0$	2.70	2.38	2.15	2.15
Rh, $Z=45$	9	$5s^1 5p^0 4d^8 4f^0$	2.57	2.67	2.41	2.41
Ir, $Z=77$	9	$6s^1 6p^0 5d^8 5f^0$	2.60	2,77	2.60	2.60

Tableau (2.1) : Charge ionique, configuration électronique et rayons de coupure de chaque orbitale, pour les différents atomes utilisés.

En utilisant ces pseudo-potentiels, seuls les électrons de valence sont traités explicitement dans les calculs. Les pseudo-potentiels sont ajustés aux fonctions d'onde de ces atomes dans leurs configurations électroniques (voir tableauII). Ces pseudo-potentiels sont

Le code de calcul SIESTA

sélectionnés dans notre travail après avoir trouvé des propriétés énergétiques et structurales bien comparables avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques. En général, l'utilisation de pseudo-potentiels est étroitement liée à la base des fonctions d'onde.

A.5 Définition des bases

- ✓ **PAO.BasisSize (string)** : il définit les tailles de base usuelles. Cela n'a d'effet que s'il n'y a pas de bloc PAO.Basis. Les bases possibles sont :
- ✓ **SZ ou MINIMAL** : base zêta minimale ou simple.
- ✓ **DZ** : base double zêta, dans le schéma défini par PAO.BasisType.
- ✓ **SZP** : base orbitale à polarisation zêta simple.

DZP ou STANDARD : Comme DZ avec des orbitales de polarisation. Les orbitales de polarisation sont construites à partir de la théorie des perturbations. Ils sont définis avec un moment cinétique minimum afin qu'il ne puisse y avoir d'orbitales occupées par le même dans la bande de valence de la configuration atomique à l'état fondamental. Valeur par défaut : DZP.

- ✓ **PAO.EnergyShift (énergie réelle)** : une norme pour les rayons de confinement de l'orbite. C'est l'énergie d'excitation du PAO due au confinement. Il propose une procédure générale pour définir les rayons de confinement des PAO d'origine (premier-zêta) pour toutes les espèces, garantissant ainsi la compensation de la base. Cela n'a d'effet que lorsque le bloc PAO. La base n'est pas présente ou lorsque les rayons spécifiés dans ce bloc sont nuls pour le premier zêta.

Utilisation : elle doit être positive. Valeur par défaut: 0,02 R.

- ✓ **LatticeConstant (longueur réelle)** : permet de définir l'échelle des vecteurs du réseau cristallin. Valeur par défaut : taille minimale pour inclure le système (supposé être une molécule) sans interactions intercellulaires.
- ✓ **LatticeParameters (bloc de données)** : manière cristallographique de spécifier les vecteurs du réseau, donnant six nombres réels : les trois modules vectoriels, a, b et c et les trois angles (Angle between b and c). Les trois modules sont donnés en unités LatticeConstant ; les trois angles sont en degrés.

Le code de calcul SIESTA

Valeurs par défaut : 1,0 1,0 1,0 90. 90. 90.

- ✓ **LatticeVectors (bloc de données)** : les vecteurs de cellule sont lus dans les unités de la constante de réseau. Ils sont lus comme une matrice CELLULE (*ixyz* , *ivector*), chaque vecteur étant une ligne.

Valeur par défaut :

1,0 0,0 0,0

0,0 1,0 0,0

0,0 0,0 1,0

Si le paramètre LatticeConstant est utilisé, la valeur par défaut de LatticeVectors est toujours diagonale mais pas nécessairement cubique.

- ✓ **SuperCell (bloc de données)** : matrices 3x3 entières définissant une supercellule en termes de cellules unitaires.
- ✓ **Spinpolarisé (logique)** : variable logique qui permet de choisir entre le calcul du spin polarisé "Vrai" ou non polarisé "Faux".

Valeur par défaut : Faux.

ANNEXE B

**Les clusters P_{n+1} et MP_n
($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus
stable et leurs isomères**

Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

Cluster	Symmetry	(eV/atom)	ΔE (eV)	μ (μ_B)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)
P₂	D_∞	1.979	3.416	0.000	10.723	0.198	10.525
P_{3-a}	C_{2v}	2.532	2.424	1.000	8.618	0.831	7.787
P _{3-b}	D _∞	1.610	2.161	1.000	7.964	2.506	5.458
P _{3-c}	C _{2v}	1.579	1.711	3.000	7.797	1.949	5.848
P_{4-a}	Td	3.132	4.786	0.000	9.489	1.183	8.306
P _{4-b}	D _∞	1.986	3.219	0.000	9.300	1.318	7.982
P _{4-c}	D _{2d}	1.951	1,114	0.000	8.547	2.097	6.450
P _{4-d}	C _{2v}	1.922	1.932	2.000	8.350	1.850	6,500
P_{5-a}	C_{2v}	2.840	0.527	1.000	8.521	2.939	5.582
P _{5-b}	C _{2v}	2.120	0.295	1.000	8.047	1.777	6.270
P _{5-c}	C _s	1.897	0.131	1.000	7.630	2.823	4,807
P_{6-a}	C_{2v}	3.034	0.585	0.000	8.147	1.529	6.618
P _{6-b}	D ₂	2.281	2.015	0.000	9.175	2.327	6,848
P _{6-c}	C _{2h}	2.177	1.283	0.000	8.665	2.338	6.327
P_{7-a}	C_{2v}	3,089	1.311	1.000	7,788	2.372	5,416
P _{7-b}	C _s	2.252	0.913	1.000	8.419	3.020	5.399
P _{7-c}	C _s	2.219	1.288	1.000	8.319	2.438	5.881
P_{8-a}	C_{2v}	3,170	2,925	0.000	7,804	1.052	6,752
P _{8-b}	C _s	2.346	1.738	0.000	8.540	2.009	6.531
P _{8-c}	D _{2h}	2.318	2.248	0.000	8.352	1.602	6.750
P _{8-d}	D _{3h}	2.261	3.729	0.000	8.754	0.650	8.104
P _{8-e}	O _h	2.252	1.545	0.000	8.243	2.081	6.162
P_{9-a}	C₁	3,110	1.126	1.000	7,389	2,426	4,963
P _{9-b}	C _s	2.328	1.056	1.000	7.925	3.054	4.871
P _{9-c}	C ₁	2.326	1.072	1.000	7.985	2.825	5.160
P _{9-d}	C _s	2.273	1.255	1.000	8.084	3.025	5.059
P_{10-a}	C_{2v}	3,221	2,666	0.000	7,895	1.012	6,883
P _{10-b}	C _s	2.383	2.199	0.000	8.362	1.961	6.401
P _{10-c}	C _{2v}	2.380	1.468	0.000	8.320	2.420	5.900
P _{10-d}	C ₁	2.377	1.455	0.000	8.341	2.460	5.881
P_{11-a}	C_{2v}	3,133	1,514	1.000	7,355	2,943	4,412
P _{11-b}	C ₁	2.420	0.943	1.000	8.022	3.063	4.959
P _{11-c}	C _{2v}	2.409	0.749	1.000	8.286	3.467	4.819

Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

P _{11-d}	C ₁	2.390	0.954	1.000	7.997	3.037	4.960
P_{12-a}	C_{2v}	3.158	1.196	0.000	7,506	1,950	5.556
P _{12-b}	C _{2v}	2.441	2.063	0.000	8.219	2.111	6.108
P _{12-c}	C _s	2.392	1.825	0.000	8.311	2.433	5.878
P _{12-d}	C _{2v}	2.373	1.266	0.000	8.018	2.683	5.335
P_{13-a}	C₁	3,177	0.838	1.000	7,389	2,738	4.651
P _{13-b}	C _s	2.445	0.552	1.000	7.786	3.325	4.461
P _{13-c}	C ₁	2.406	0.713	1.000	7.886	3.254	4.632
P _{13-d}	C _s	2.384	0.935	1.000	7.890	3.102	4.788
P_{14-a}	C_{2v}	3,259	2,072	0.000	7,668	1,896	5.772
P _{14-b}	C _{2v}	2.455	1.085	0.000	7.855	2.886	4.969
P _{14-c}	C _s	2.439	1.896	0.000	8.027	2.298	5.729
P _{14-d}	D _{3h}	2.422	1.759	0.000	8.040	2.521	5.519
P _{14-e}	C ₁	2.410	0.747	2.000	7.816	3.491	4.325
P_{15-a}	C₁	3,215	1.400	1.000	6,885	2.492	4.393
P _{15-b}	C ₁	2.463	0.821	1.000	7.727	3.407	4.320
P _{15-c}	C _{2v}	2.446	0.164	1.000	7.806	4.033	3.773
P _{15-d}	C ₁	2.440	1.008	1.000	7.697	3.258	4.439
P _{15-e}	C ₁	2.420	0.740	1.000	7.606	3.220	4.386
P _{15-f}	C ₁	2.406	0.878	1.000	7.921	3.336	4.585
P_{16-a}	C₁	3,204	1.221	0.000	7.133	2.104	5,029
P _{16-b}	C _s	2.421	0.369	2.000	7.462	3.616	3.846
P _{16-c}	C ₁	2.413	0.917	0.000	7.738	2.953	4.785
P _{16-d}	C ₁	2.389	1.297	0.000	7.981	3.077	4.904
P_{17-a}	C₂	C₂	3.193	0.553	1.000	6.683	2.715
P _{17-b}	C ₁	2.453	0.697	1.000	7.276	3.202	4.074
P _{17-c}	C ₁	2.445	0.725	1.000	7.663	3.680	3.983
P _{17-d}	C ₁	2.436	0.836	1.000	7.452	3.345	4.107
P _{17-e}	C _s	2.415	0.885	1.000	7.299	3.558	3.714
P_{18-a}	C_{2v}	3.205	0.902	0.000	6.879	2.346	4.533
P _{18-b}	C ₁	2.458	0.628	0.000	7.319	3.174	4.145
P _{18-c}	C _s	2.430	1.522	0.000	7.730	2.737	4.993
P _{18-d}	C ₁	2.380	0.915	0.000	7.536	3.188	4.348
P_{19-a}	C_s	3,220	0.447	1.000	6,305	2,762	3.543
P _{19-b}	C ₁	2.424	0.564	1.000	7.606	3.500	4.106

Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

		P _{19-c}	C ₁	2.413	0.260	0.000	7.216	3.683	3.533
		P _{19-d}	C ₁	2.386	0.408	1.000	7.094	3.425	3.669
		P _{19-e}	C ₁	2.371	0.433	1.000	7.004	3.460	3.544
		P_{20-a}	C₁	3,192	1,290	0,000	6,816	2,062	4,754
		P _{20-b}	C ₁	2.474	1.499	0.000	7.738	2.820	5.488
		P _{20-c}	C ₁	2.464	0.283	1.000	7.221	2.280	4.941
		P _{20-d}	C ₁	2.445	0.389	0.000	7.117	3.147	3.970
(eV)	(μ_B)	ΔE	C₁	3,195	0,488	1,000	6,687	3,085	3,602
1.326	0.	P _{21-b}	C ₁	2.461	0.774	1.000	6.808	3.160	3.648
2.626	1.	P _{21-c}	C ₁	2.398	0.341	1.000	6.900	3.465	3.435
3.026	0.	P _{21-d}	C ₁	2.388	0.875	0.000	6.954	3.539	3.415
2,477	2,	P_{22-a}	C₁	3,205	0,948	0,000	7,031	2,375	4,656
3.072	1.	P _{22-b}	C _s	2.428	0.933	0.000	7.237	2.992	4.245
2.541	1,	P _{22-c}	C ₁	2.421	0.548	0.000	7.326	3.517	3.809
3.216	0.	P _{22-d}	C ₁	2.414	0.944	0.000	7.406	3.365	4.041
2,699	0,	P_{23-a}	C₁	3,226	0,563	1,000	6,549	3,010	3,539
2.692	0,	P _{23-b}	C ₁	2.436	0.091	1.000	6.991	3.796	3.195
2.575	2,	P _{23-c}	C ₁	2.427	0.559	1.000	7.108	3.593	3.515
3.277	1.	P _{23-d}	C ₁	2.419	0.587	1.000	7.071	3.746	3.325
2,660	1,	P_{24-a}	C_{2h}	3,145	0,974	0,000	6,780	2,233	4,547
2.600	1,	P _{24-b}	C _s	2.410	1.094	0.000	7.349	3.104	4.245
2.578	1,	P _{24-c}	C _i	2.410	1.225	0.000	7.417	3.172	4.245
3.269	0.	P _{24-d}	C ₁	2.381	0.532	0.000	7.018	3.167	3.851
2.730	0,	P _{24-e}	C _{2h}	2.359	1.247	0.000	7.419	3.089	4.330
2.661	0,	P_{25-a}	C₁	3,167	0,413	1,000	6,060	2,484	3,577
3.386	1.	P _{25-b}	C ₁	2.458	0.089	1.000	6.983	3.878	3.105
2,693	1,	P _{25-c}	C ₁	2.442	0.268	0.000	6.973	3.807	3.166
2,683	1,	P _{25-d}	C ₁	2.433	0.378	1.000	6.959	3.762	3.197
2,658	1,	P _{25-e}	C ₁	2.428	0.611	1.000	7.164	3.504	3.660

3.276 **0.000** **1.307** **7.417** **1.743** **5.674**

Tableau I : Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale, potentiel (VP) (eV), Dureté Chimique η (eV), et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les clusters P_{n+1} (n=1-24).

3.205 **1.000** **1.182** **6.719** **2.229** **4.490**

2,678 1,000 1,124 7,882 2,456 5,426

2,636 2,000 1,153 7,653 2,872 4,781

2,634 0,000 1,190 7,190 3,281 4,281

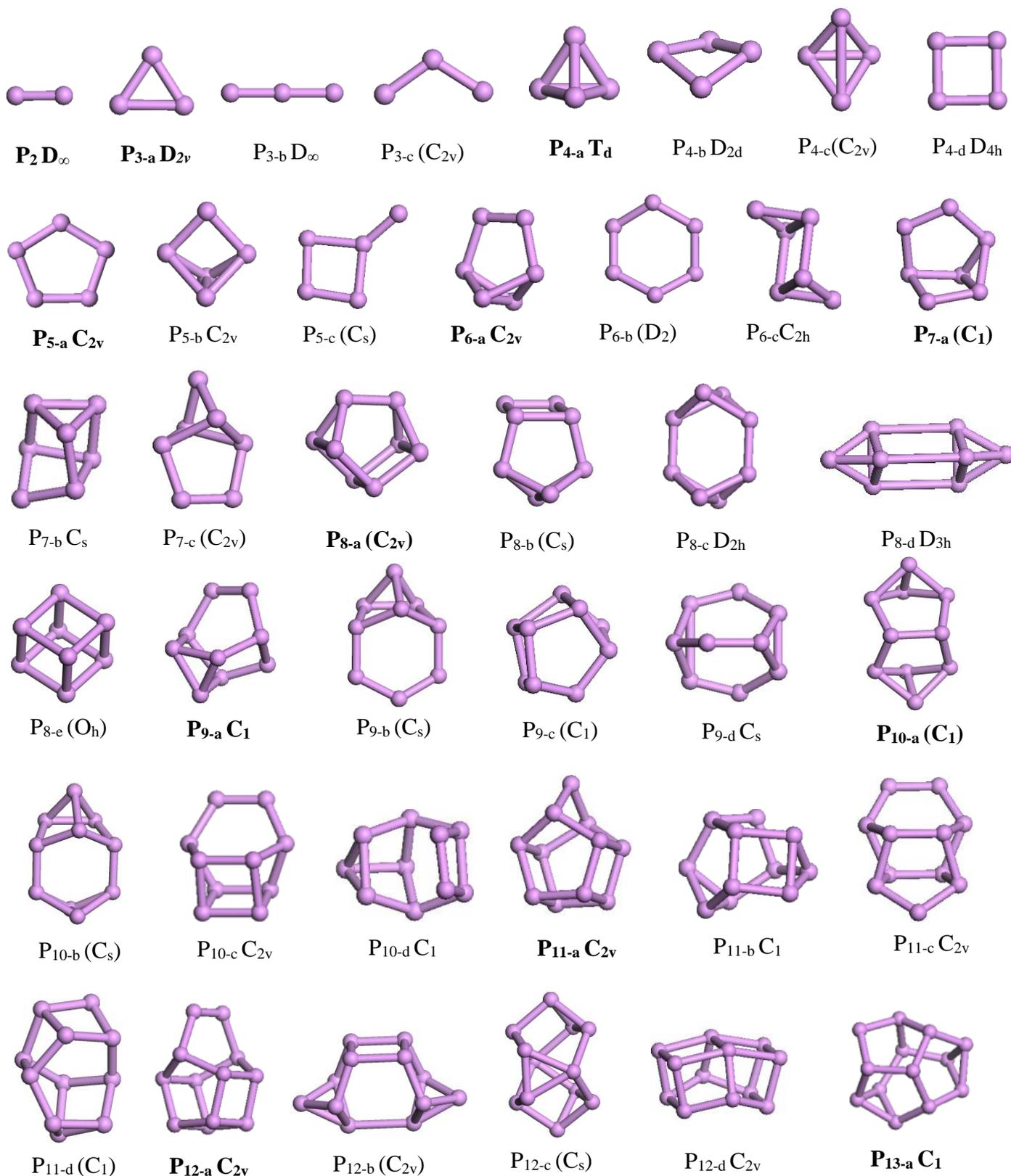
2,686 1,000 0,946 7,381 2,741 4,640

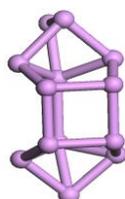
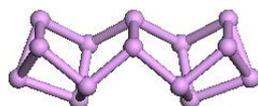
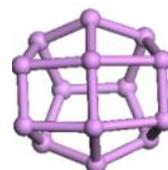
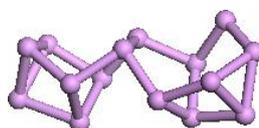
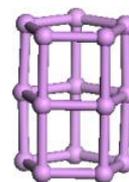
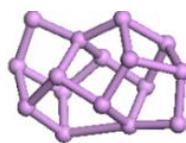
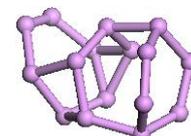
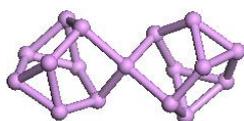
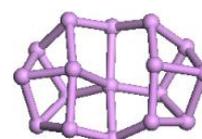
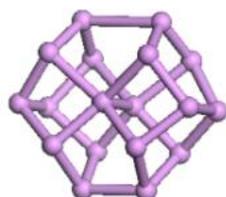
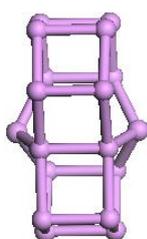
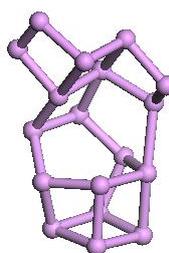
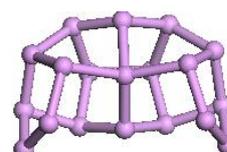
2,682 1,000 0,661 7,099 2,783 4,316

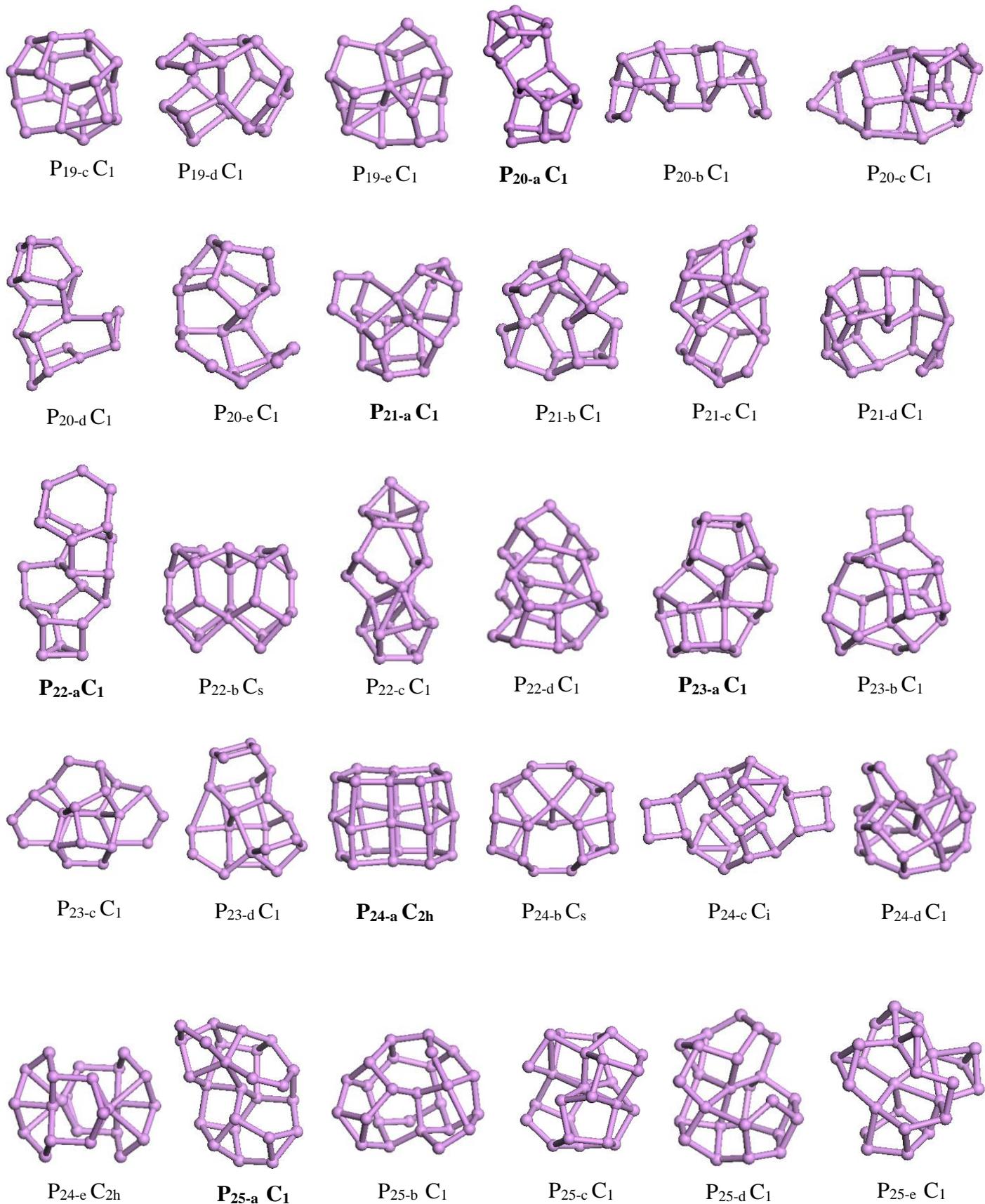
2,655 1,000 0,638 7,624 3,329 4,295

3.391 **0.000** **1.545** **7.394** **1.720** **5.674**

2,660 0,000 1,126 7,953 2,826 5,127

Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères $P_{13-b}(C_s)$  $P_{13-c}(C_1)$  $P_{13-d}(C_s)$  $P_{14-a}C_{2v}$  $P_{14-b}C_{2v}$  $P_{14-c}(C_s)$  $P_{14-d}(D_{3h})$  $P_{14-e}(C_1)$  $P_{15-a}C_1$  $P_{15-b}(C_1)$  $P_{15-c}C_{2v}$  $P_{15-d}(C_1)$  $P_{15-e}C_1$  $P_{15-f}(C_1)$  $P_{16-a}C_1$  $P_{16-b}C_s$  $P_{16-c}C_1$  $P_{16-d}C_1$  $P_{17-a}C_2$  $P_{17-b}C_1$  $P_{17-c}C_1$  $P_{17-d}C_1$  $P_{17-e}C_s$  $P_{17-f}C_1$  $P_{18-a}C_{2v}$  $P_{18-b}C_1$  $P_{18-c}C_s$  $P_{18-d}C_1$  $P_{19-a}C_s$  $P_{19-b}C_1$

Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

Figure I : Les structures les plus stables et leurs isomères correspondants des clusters P_n (n=1-24).

Cluster	Symmetry	(eV)	ΔE (eV)	(μ_B)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)
CoP1	C_∞	1.425	1.369	4.000	7.900	0.749	7.151
CoP2-a	C_{2v}	2.345	0.351	3.000	6.626	0.789	5.837
CoP2-b	C _{2v}	1.315	0.551	7.000	8.031	2.035	5.996
CoP3-a	C_{2v}	2.669	1.585	4.000	7.649	1.265	6.384
CoP3-b	C _{3v}	2.053	1.148	4.000	9.099	1.807	7.116
CoP4-a	C_{4v}	2.880	1.166	3.000	7.973	1.614	6.359
CoP4-b	C _s	2.202	0.637	3.000	7.650	2.006	5.644
CoP5-a	C_{5v}	3.032	1.743	3.000	6.960	2.084	4.876
CoP5-b	C ₁	2.466	0.938	2.000	7.784	2.385	5.399
CoP5-c	C _s	2.370	0.967	2.000	7.783	1.880	5.903
CoP6-a	C_{2v}	3,091	1,712	3.000	6,934	1,885	5.049
CoP6-b	C _{2v}	2.421	0.866	3.000	7.802	2.520	5.282
CoP6-c	C _{2v}	2.390	0.835	3.000	8.059	2.231	5.828
CoP7-a	C_s	3,249	1,322	2.000	7,422	1,791	5.631
CoP7-b	C ₁	2.526	1.197	0.000	8.064	2.046	6.018
CoP7-c	C _s	2.441	1.011	0.000	7.907	2.224	5.683
CoP7-d	C ₁	2.411	0.958	4.000	7.458	2.954	4.504
CoP8-a	C_s	3,331	1,246	1.000	7,454	2,281	5.173
CoP8-b	C _{2v}	2.546	1.081	1.000	7.655	2.635	5.020
CoP8-c	C _s	2.532	0.943	1.000	7.785	2.931	4.854
CoP8-d	C _{2v}	2.514	0.940	3.000	7.853	2.844	5.009
CoP9-a	C₁	3,279	1,373	2.000	7,213	1,910	5.303
CoP9-b	C _s	2.512	1.495	2.000	8.025	2.692	5.333
CoP9-c	C _s	2.510	1.017	2.000	7.680	2.480	5.200
CoP9-d	C _s	2.470	0.960	2.000	7.831	2.927	4.904
CoP10-a	C_s	3,253	1,709	1.000	7,140	1,622	5.518
CoP10-b	C _s	2.537	0.793	3.000	7.155	2.798	4.357

Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

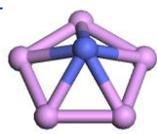
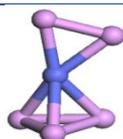
CoP _{10-c}	C ₁	2.515	0.682	3.000	7.668	3.280	4.388
CoP _{10-d}	C ₁	2.507	0.942	1.000	7.495	2.656	4.839
CoP_{11-a}	C_s	3,322	1,449	2.000	7.125	1,709	5,416
CoP _{11-b}	C ₁	2.579	0.896	0.000	7.126	2.397	4.729
CoP _{11-c}	C _s	2.539	1.240	2.000	7.931	3.050	4.881
CoP _{11-d}	C _s	2.482	0.722	0.000	7.430	3.344	4.086
CoP_{12-a}	C₁	3,221	0,796	3.000	7.071	2,807	4.264
CoP _{12-b}	C _s	2.533	1.261	1.000	7.695	3.241	4.454
CoP _{12-c}	C _{2v}	2.516	0.545	1.000	7.339	3.100	4.239
CoP _{12-d}	C _s	2.514	1.032	1.000	7.450	2.653	4.797
CoP_{13-a}	C₁	3,290	1,164	2.000	6,950	2,345	4.605
CoP _{13-b}	C ₁	2.558	1.162	2.000	7.713	3.024	4.689
CoP _{13-c}	C _{2v}	2.550	0.935	2.000	7.694	3.330	4.364
CoP _{13-d}	C ₁	2.539	0.311	2.000	7.191	3.314	3.877
CoP_{14-a}	C₁	3,233	0,900	3.000	6,757	2,971	3,786
CoP _{14-b}	C ₁	2.560	0.695	3.000	7.629	3.523	4.106
CoP _{14-c}	C _{2v}	2.552	0.611	1.000	7.732	3.704	4.028
CoP _{14-d}	C _s	2.539	0.734	1.000	7.559	3.192	4.367
CoP_{15-a}	C₁	3,294	1,089	2.000	6,826	2,558	4.268
CoP _{15-b}	C ₁	2.569	0.882	2.000	7.300	3.154	4.146
CoP _{15-c}	C ₂	2.560	0.895	2.000	7.666	3.095	4.571
CoP _{15-d}	C ₁	2.497	0.858	0.000	7.323	2.825	4.498
CoP_{16-a}	C₁	3,302	0,955	3.000	7.004	2,926	4.078
CoP _{16-b}	C _{2v}	2.593	1.137	1.000	7.412	3.172	4.240
CoP _{16-c}	C ₁	2.556	1.020	1.000	7.668	3.353	4.315
CoP _{16-d}	C ₁	2.554	0.712	3.000	7.539	3.499	4.040
CoP_{17-a}	C₁	3,262	1,186	2.000	7.063	2,679	4.384
CoP _{17-b}	C ₁	2.589	0.626	2.000	7.327	3.379	3.948
CoP _{17-c}	C ₁	2.572	0.884	2.000	7.479	3.345	4.134
CoP _{17-d}	C ₁	2.560	1.030	2.000	7.695	3.401	4.294
CoP_{18-a}	C₁	3,283	0,489	1.000	6,664	2,806	3.858
CoP _{18-b}	C ₁	2.555	0.300	3.000	7.266	3.734	3.532
CoP _{18-c}	C ₁	2.537	0.874	1.000	7.184	3.129	4.055
CoP _{18-d}	C ₁	2.521	0.671	1.000	7.016	3.062	3.954
CoP_{19-a}	C_s	3,323	0,878	2.000	6,652	2,782	3,870

Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

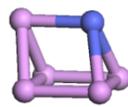
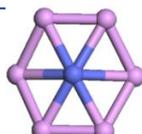
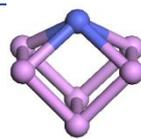
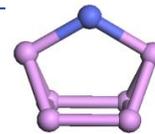
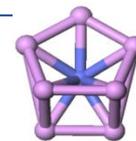
CoP ₁₉ -b	C ₁	2.612	0.786	2.000	7.311	3.132	4.179
CoP ₁₉ -c	C ₁	2.593	0.612	0.000	7.120	3.059	4.061
CoP ₁₉ -d	C ₁	2.564	0.719	2.000	7.027	3.657	3.370
CoP₂₀-a	C_s	3,323	0.878	2.000	6,652	2,782	3,870
CoP ₂₀ -b	C _i	2.528	0.678	1.000	6.822	3.119	3.703
CoP ₂₀ -c	C _s	2.517	0.327	1.000	6.904	3.412	3.492
CoP ₂₀ -d	C ₁	2.494	0.543	3.000	7.499	3.850	3.649
CoP₂₁-a	C₁	3,317	0.810	2.000	6,381	2,595	3,786
CoP ₂₁ -b	C ₁	2.527	0.945	2.000	7.669	3.761	3.908
CoP ₂₁ -c	C ₁	2.524	0.369	2.000	6.992	3.508	3.484
CoP ₂₁ -d	C _s	2.507	0.769	2.000	7.158	3.237	3.921
CoP₂₂-a	C₁	3,292	0.692	1.000	6,693	2,653	4,040
CoP ₂₂ -b	C ₁	2.573	0.380	1.000	6.932	3.538	3.394
CoP ₂₂ -c	C ₁	2.560	0.327	1.000	6.884	3.475	3.409
CoP ₂₂ -d	C ₁	2.498	0.657	1.000	7.206	3.607	3.599
CoP₂₃-a	C₁	3,280	0.578	0.000	6,806	2,802	4,004
CoP ₂₃ -b	C ₁	2.548	0.543	2.000	6.934	3.358	3.576
CoP ₂₃ -c	C ₁	2.538	0.526	2.000	7.111	3.783	3.328
CoP ₂₃ -d	C ₁	2.493	0.372	2.000	6.920	3.550	3.370
CoP₂₄-a	C₁	3,327	0.381	1.000	6,598	3,035	3,563
CoP ₂₄ -b	C ₁	2.559	0.639	1.000	6.802	3.258	3.544
CoP ₂₄ -c	C ₁	2.547	0.452	1.000	7.116	3.622	3.494
CoP ₂₄ -d	C ₁	2.536	0.337	1.000	6.884	3.648	3.236

Tableau II : Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les clusters CoP_n (n=1-24).

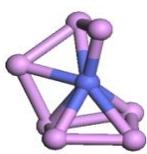
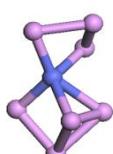
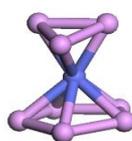
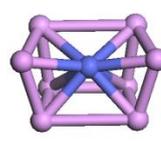


Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomèresCoP5-a C_{5v} 

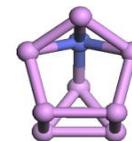
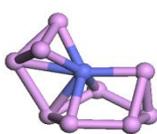
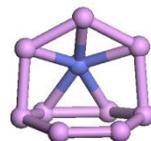
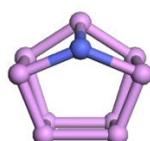
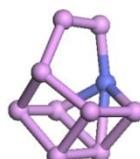
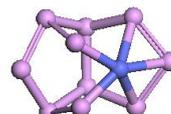
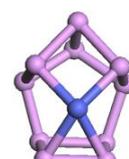
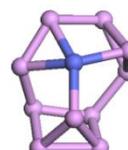
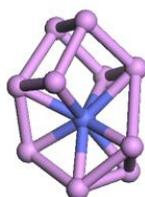
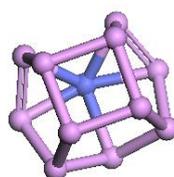
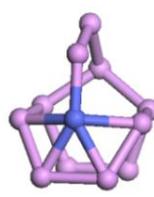
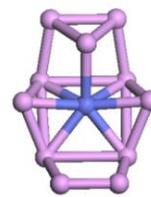
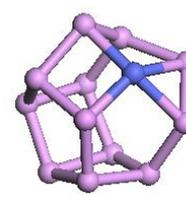
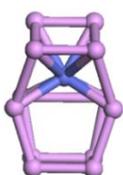
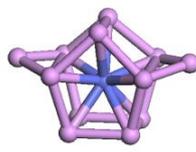
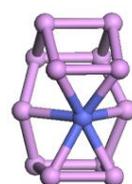
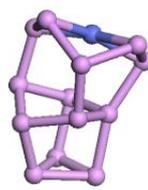
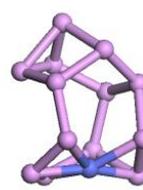
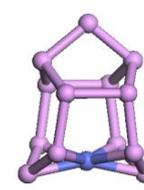
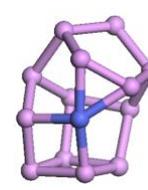
CoP5-b

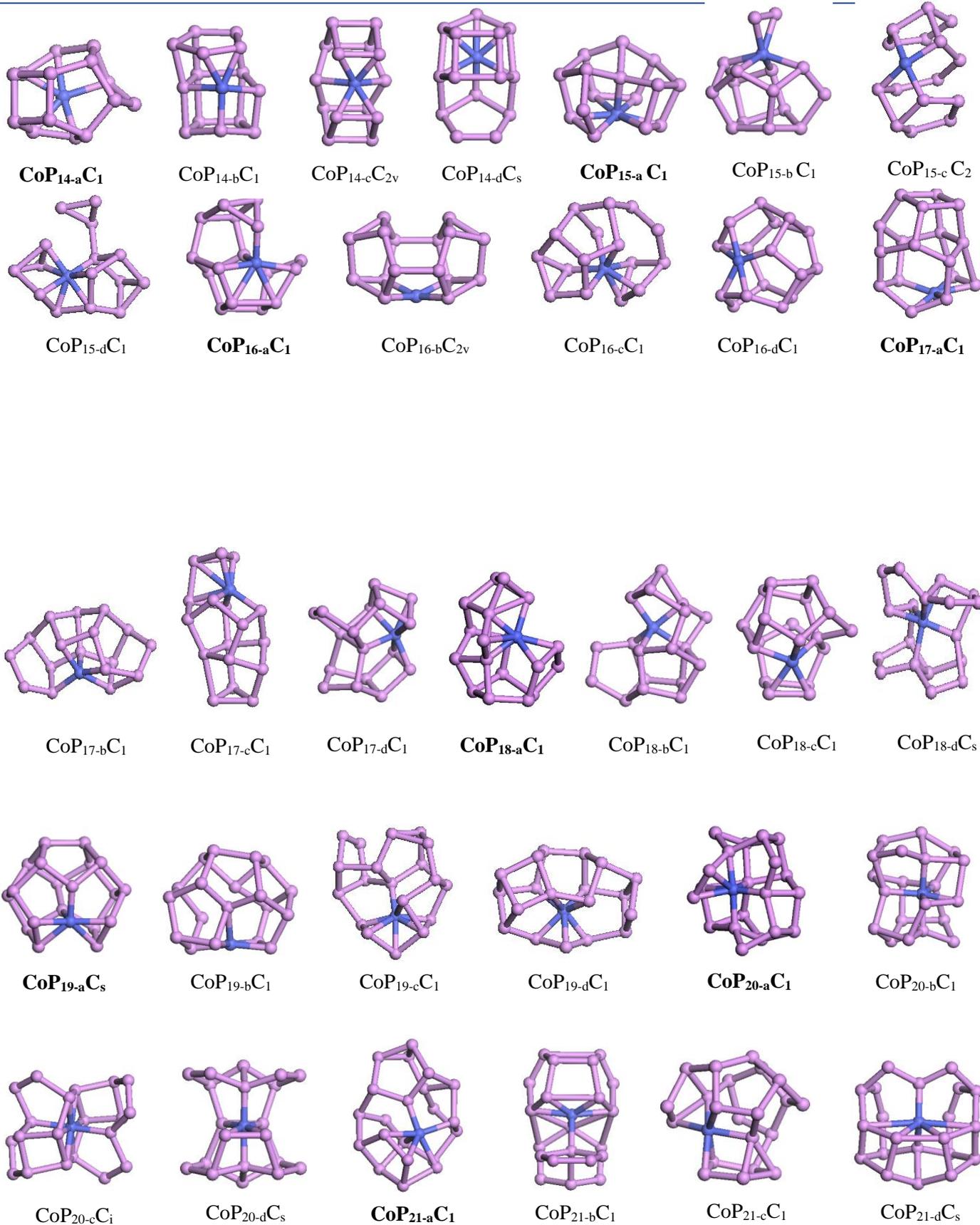
CoP5-c C_s CoP6-a C_{2v} CoP6-b C_{2v} CoP6-c C_{2v} 

CoP7-a

CoP7-b C_1 CoP7-c C_1 CoP7-d C_1 CoP8-a C_s 

CoP8-b

CoP8-c C_s CoP8-d C_{2v} CoP9-a C_1 CoP9-b C_s CoP9-c C_s CoP9-d C_s CoP10-a C_1 CoP10-b C_s CoP10-c C_1 CoP10-d C_1 CoP11-a C_s CoP11-b C_1 CoP11-c C_1 CoP11-d C_s CoP12-a C_1 CoP12-b C_s CoP12-c C_{2v} CoP12-d C_s CoP13-a C_1 CoP13-b C_s CoP13-c C_{2v} CoP13-d C_1

Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

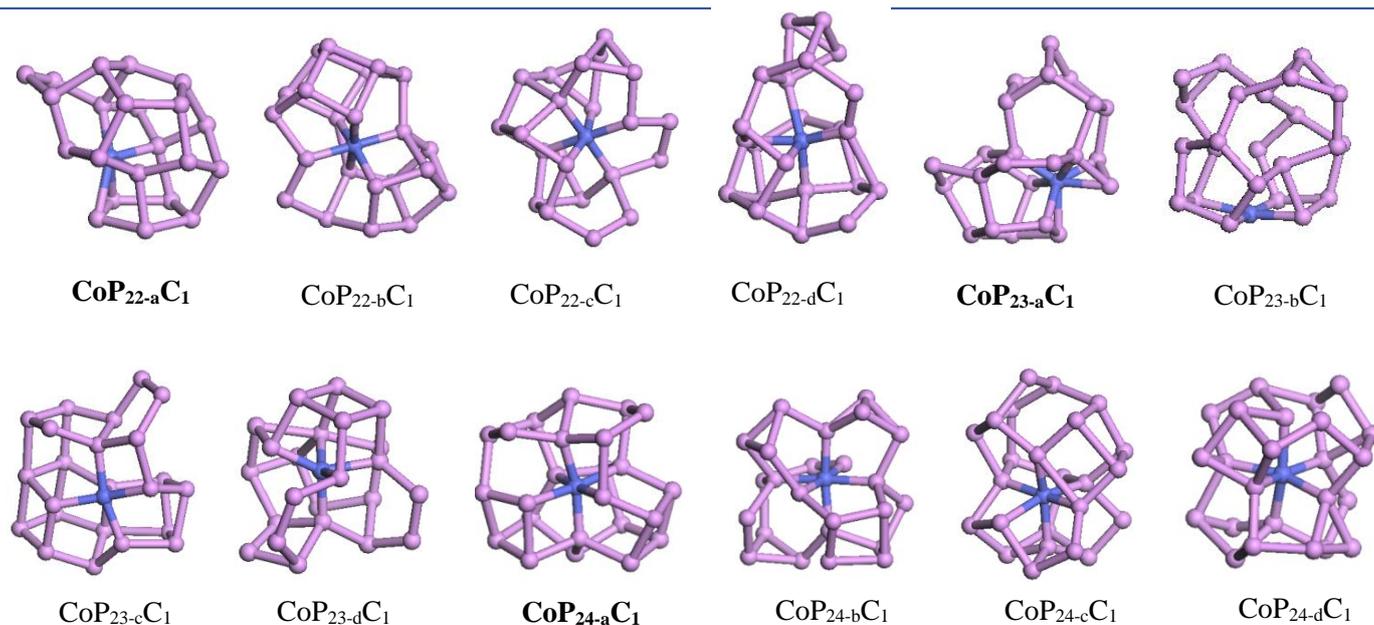
Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

Figure II : Les structures les plus stables et leurs isomères correspondants des clusters CoP_n ($n=1-24$).

Cluster	Symmetry	E_b (eV)	ΔE (eV)	$\mu(\mu_B)$	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)
NiP₁	C_∞	1.571	1.303	1.000	8.031	0.290	7.741
NiP_{2-a}	C_{2v}	2.662	0.874	0.000	7.628	0.053	4.593
NiP _{2-b}	C _∞	1.490	0.275	6.000	8.400	2.174	6.226
NiP_{3-a}	C_{2v}	2.865	1.097	1.000	7.167	0.736	4.175
NiP _{3-b}	C _s	2.194	0.455	1.000	7.215	1.266	5.949
NiP_{4-a}	C_{4v}	2.893	2.226	0.000	7.558	2.003	5.555
NiP _{4-b}	C _{4v}	2.368	1.027	2.000	8.306	1.918	6.388
NiP _{4-c}	C _s	2.297	0.919	2.000	7.818	2.184	5.634
NiP _{4-d}	C _{2v}	2.271	0.584	0.000	7.635	2.098	5.537
NiP_{5-a}	C_{5v}	3.301	0.585	1.000	7.526	1.794	4.253
NiP _{5-b}	C _s	2.461	0.863	1.000	7.606	1.763	5.843
NiP _{5-c}	C _s	2.438	0.484	1.000	7.872	2.462	5.410
NiP_{6-a}	C₂	3,183	1,274	0.000	7,854	1,645	6.209
NiP _{6-b}	C ₁	2,477	0,826	0,000	7,558	1,890	5,668
NiP _{6-c}	C _{2v}	2.470	0.761	2.000	8.156	2.453	5.703
NiP_{7-a}	C₁	3,306	0.919	1.000	7,401	2.155	5,246
NiP _{7-b}	C _s	2.572	1.032	1.000	7.395	2.486	4.909

Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

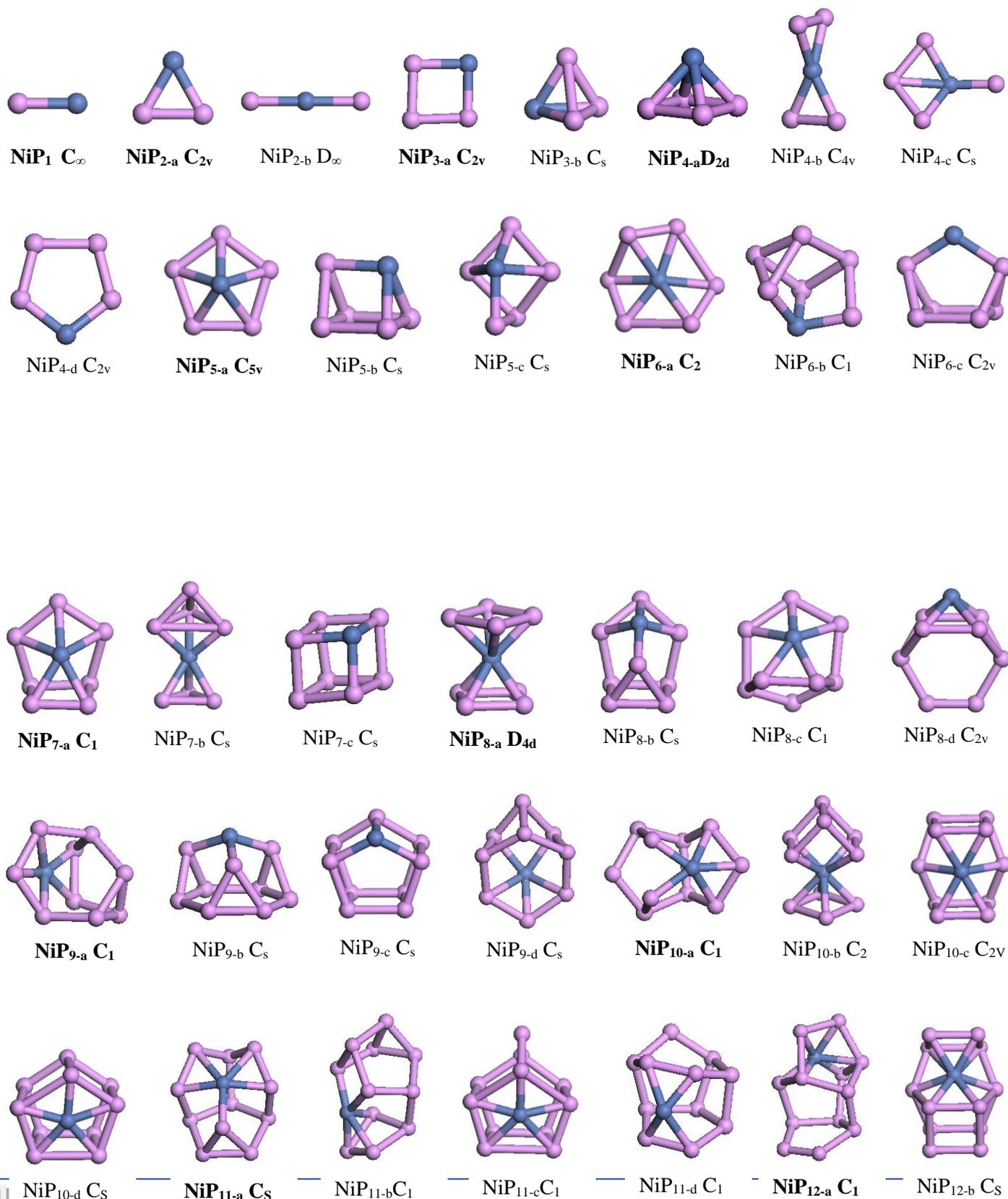
NiP _{7-c}	C _s	2,517	0,752	1,000	7,152	1,831	5,321
NiP_{8-a}	D_{4d}	3,354	2.045	0.000	8.094	1.554	6,540
NiP _{8-b}	C _s	2.624	0.983	0.000	8.121	2.440	5.681
NiP _{8-c}	C ₁	2.585	0.835	2.000	7.871	3.047	4.824
NiP _{8-d}	C _{2v}	2.515	0.581	0.000	7.755	2.461	5.294
NiP_{9-a}	C₁	3,341	0,837	1.000	7.258	2.496	4,762
NiP _{9-b}	C _s	2,586	0,561	1,000	7,271	2,609	4,662
NiP _{9-c}	C _s	2,572	0,963	1,000	7,428	2,210	5,218
NiP _{9-d}	C _s	2,542	0,636	1,000	7,510	2,875	4,635
NiP_{10-a}	C_s	3,322	1.579	0.000	7,396	1,527	5.869
NiP _{10-b}	C ₂	2.616	1.515	0.000	8.290	2.551	5.739
NiP _{10-c}	C _{2v}	2.561	1.329	0.000	8.144	2.498	5.646
NiP _{10-d}	C _s	2.549	0.844	0.000	8.050	2.700	5.350
NiP_{11-a}	C_s	3,346	0,569	1.000	7,404	2,783	4.621
NiP _{11-b}	C ₁	2.616	1.097	1.000	7.402	2.798	4.604
NiP _{11-c}	C _s	2.604	0.386	1.000	8.046	3.503	4.543
NiP _{11-d}	C ₁	2,578	0,464	1,000	7,483	3,177	4,306
NiP_{12-a}	C₁	3,326	1.084	0.000	7.445	2.280	5.165
NiP _{12-b}	C _s	2.609	1.537	0.000	7.843	2.342	5.501
NiP _{12-c}	C _{2v}	2,585	1,263	0,000	8,054	2,753	5,301
NiP _{12-d}	C ₁	2,563	0,815	0,000	7,764	2,826	4,938
NiP_{13-a}	C₁	3,271	0.829	1.000	7.033	2,819	4.214
NiP _{13-b}	C _s	2,588	0,846	1,000	7,464	2,923	4,541
NiP _{13-c}	C ₁	2.582	0.487	1.000	7.616	3.010	4.606
NiP _{13-d}	C ₁	2.571	0.682	1.000	7.640	3.177	4.463
NiP_{14-a}	C_s	3,326	1.491	0.000	7.240	1,924	5.316
NiP _{14-b}	C ₁	2.618	0.957	0.000	7.726	2.949	4.777
NiP _{14-c}	C ₂	2.615	1.315	0.000	7.791	2.590	5.201
NiP _{14-d}	C _s	2.539	0.764	2,000	6.683	2.849	3.834
NiP_{15-a}	C₁	3,329	0,397	1.000	6,654	2.623	4.032
NiP _{15-b}	C ₁	2.563	0.744	1.000	7.347	3.656	3.691
NiP _{15-c}	C ₁	2,544	0,703	1,000	7,392	3,477	3,915
NiP _{15-d}	C ₁	2.540	0.817	1.000	7.609	3.203	4.406
NiP_{16-a}	C_s	3,337	1.472	0.000	7.127	2.068	5,059
NiP _{16-b}	C ₁	2.600	0.927	0.000	7.278	2.833	4.445

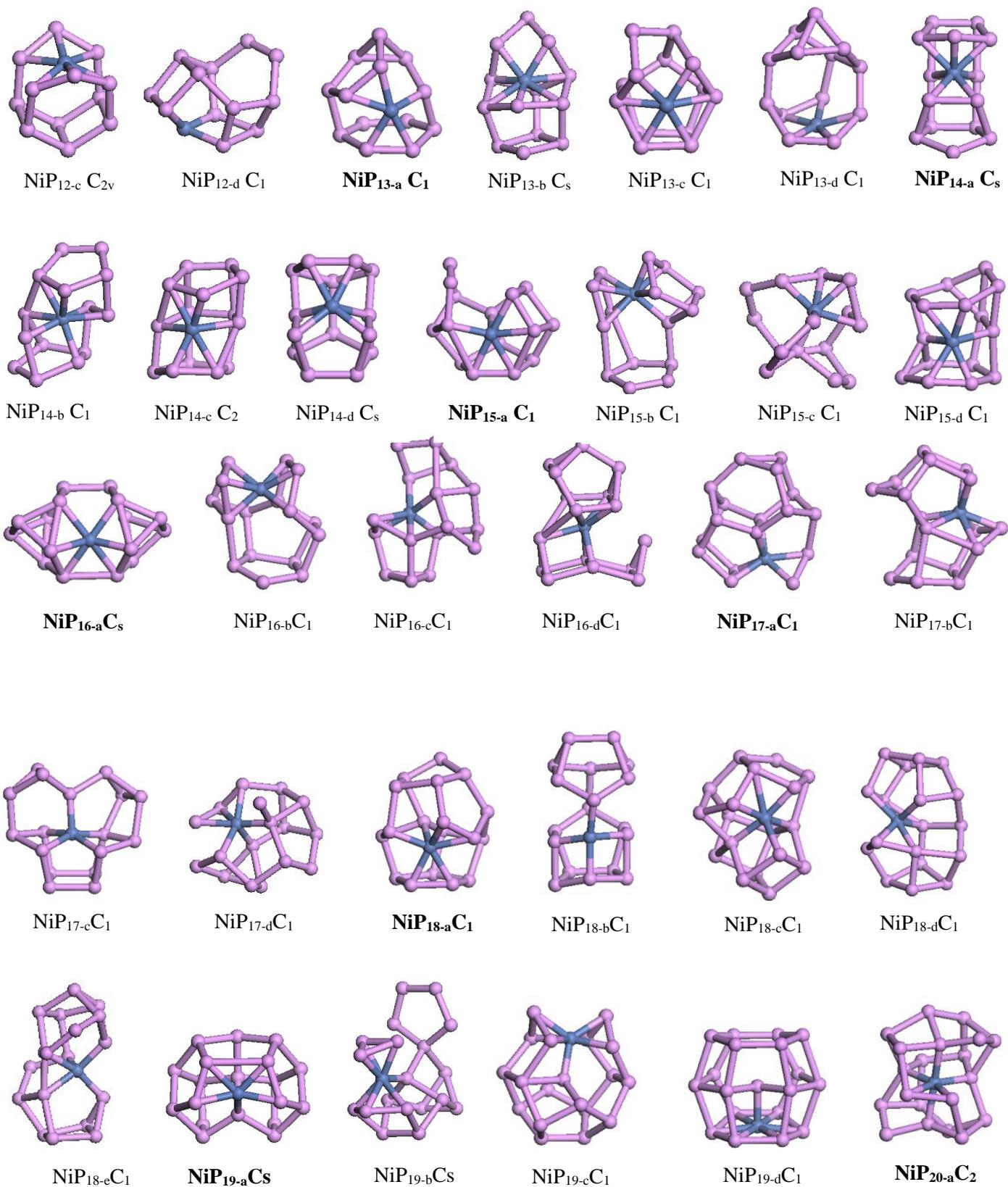
Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

NiP ₁₆ -c	C ₁	2.581	0.420	0.000	7.309	3.499	3.810
NiP ₁₆ -d	C ₁	2.573	0.800	0.000	7.334	2.935	4.399
NiP₁₇-a	C₁	3,340	1.140	1.000	6,756	2,347	4.409
NiP ₁₇ -b	C ₁	2.624	0.565	1.000	7.628	3.574	4.054
NiP ₁₇ -c	C ₁	2.560	0.918	1.000	7.085	2.914	4.171
NiP ₁₇ -d	C ₁	2,549	0,293	-1,000	7,093	3,444	3,649
NiP₁₈-a	C₁	3,298	0.441	0.000	6,842	3.063	3.779
NiP ₁₈ -b	C ₁	2.600	0.805	0.000	7.427	3.024	4.403
NiP ₁₈ -c	C ₁	2.598	0.990	0.000	7.376	2.889	4.487
NiP ₁₈ -d	C ₁	2.575	0.694	0.000	7.522	3.360	4.162
NiP ₁₈ -e	C ₁	2,544	0,541	0,000	7,297	3,329	3,968
NiP₁₉-a	C_s	3,353	0.658	1,000	6,975	3.005	3,970
NiP ₁₉ -b	C _s	2,624	0,910	1,000	7,048	3,351	3,697
NiP ₁₉ -c	C ₁	2.598	0.820	1.000	7.296	3.214	4.082
NiP ₁₉ -d	C ₁	2.516	0.398	1.000	6.863	3.296	3.567
NiP₂₀-a	C₂	3,300	0.961	0.000	6,807	2.366	4.441
NiP ₂₀ -b	C ₁	2.554	0.487	0.000	7.397	3.399	3.998
NiP ₂₀ -c	C ₁	2.551	0.193	0.000	7.055	3.736	3.319
NiP ₂₀ -d	C ₁	2.538	0.625	0.000	7.221	3.161	4.060
NiP₂₁-a	C₁	3,283	0.573	1.000	6,450	3.031	3.419
NiP ₂₁ -b	C ₁	2.590	0.361	1.000	7.221	3.772	3.449
NiP ₂₁ -c	C ₁	2,524	0,353	3,000	7,248	3,846	3,402
NiP ₂₁ -d	C ₁	2,496	0,694	1,000	7,141	3,158	3,983
NiP₂₂-a	C₁	3,365	1.410	0.000	6,959	2.148	4.811
NiP ₂₂ -b	C _{2v}	2.580	0.897	0.000	6.923	2.837	4.086
NiP ₂₂ -c	C ₁	2.565	0.839	0.000	7.004	2.985	4.019
NiP ₂₂ -d	C ₁	2.563	0.593	0.000	7.121	3.213	3.908
NiP₂₃-a	C₁	3,296	0.748	1.000	6,522	2,946	3.576
NiP ₂₃ -b	C ₁	2,552	0,525	-1,000	7,283	3,559	3,724
NiP ₂₃ -c	C ₁	2.549	0.277	1.000	7.040	3.799	3.241
NiP ₂₃ -d	C ₁	2.523	0.460	1.000	7.267	3.661	3.606
NiP₂₄-a	C₁	3,323	0.937	0.000	6,703	2,403	4,300
NiP ₂₄ -b	C ₁	2.595	0.330	0.000	6.699	3.323	3.376
NiP ₂₄ -c	C ₁	2.588	0.708	0.000	7.231	3.272	3.959
NiP ₂₄ -d	C ₁	2.555	0.534	0.000	6.894	3.168	3.726

Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

Tableau III : Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les clusters NiP_n (n=1-24).



Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

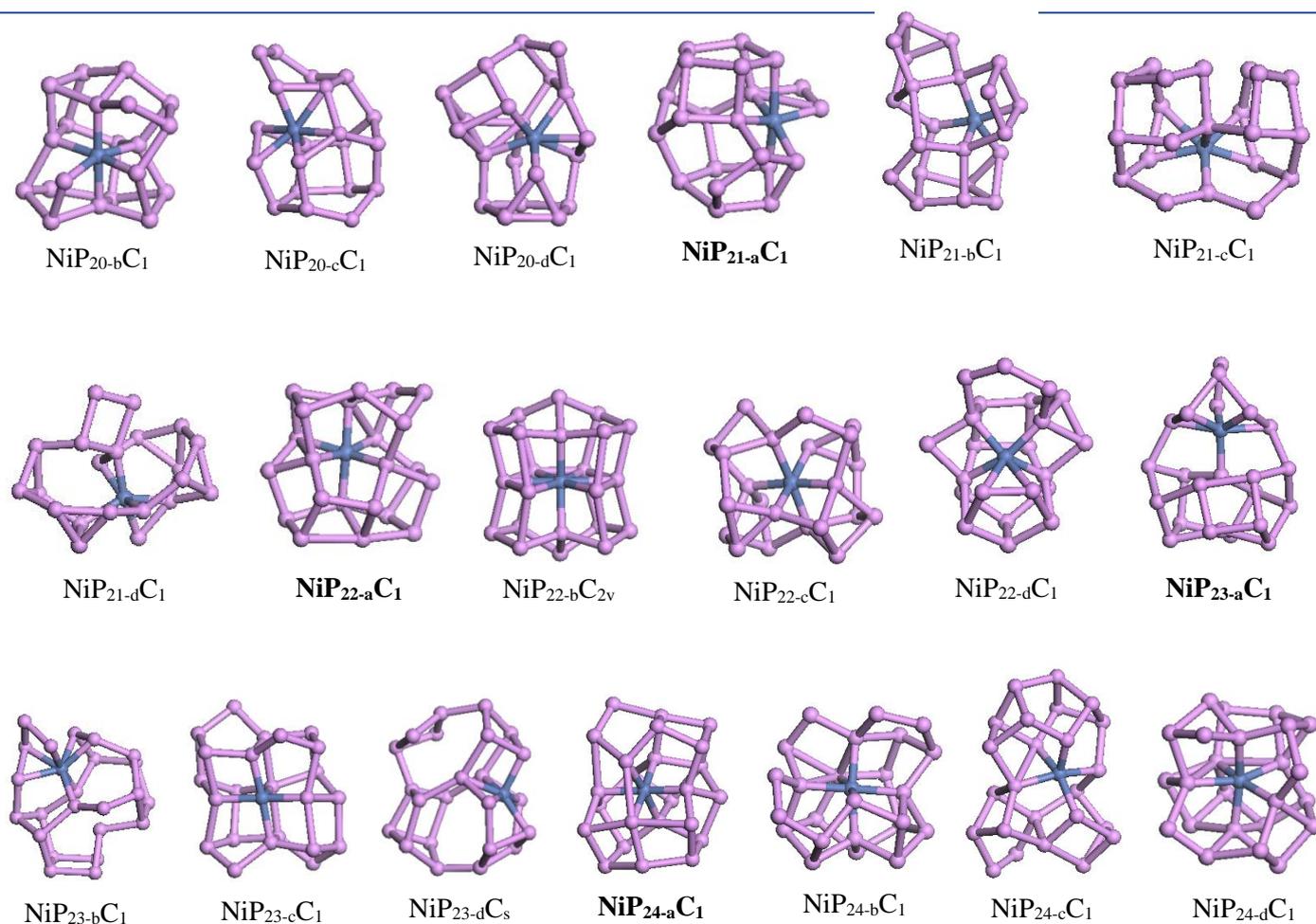
Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

Figure III : Les structures les plus stables et leurs isomères correspondants des clusters NiP_n (n=1-24).

Cluster	Symmetr	(eV)	(μ_B)	ΔE (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)
IrP ₁	C ∞	1.326	0.000	2.256	7.261	0.953	6.308
IrP _{2-a}	C _{2v}	2.626	1.000	0.551	7.643	1.191	6.452
IrP _{3-a}	C _{3v}	3.026	0.000	1.616	7.829	0.175	7.654
IrP _{3-b}	C _s	2,477	2,000	1,074	7,880	1,628	6,252
IrP _{4-a}	D _{2d}	3.072	1.000	0.562	8.010	2.376	5.634
IrP _{4-b}	C _{2v}	2.541	1,000	0,691	7,440	1,614	5,826
IrP _{5-a}	C _{5v}	3.216	0.000	1.061	7.742	1.492	6.250
IrP _{5-b}	C _s	2,699	0,000	1,399	8,177	1,774	6,403
IrP _{5-c}	C _s	2.692	0,000	1,724	8,005	0,984	7,021
IrP _{5-d}	C ₁	2.575	2,000	1,162	7,711	2,156	5,555
IrP _{6-a}	C _s	3.277	1.000	1.374	7.058	1.695	5.363

Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

IrP ₆ -b	C _s	2,660	1,000	1,273	7,878	2,340	5,538
IrP ₆ -c	C _{2v}	2,600	1,000	0,669	7,394	1,945	5,449
IrP ₆ -d	C ₂	2,578	1,000	0,456	7,315	2,207	5,108
IrP₇-a	C₁	3.269	0.000	1.516	7.726	1.617	6.109
IrP ₇ -b	C _{3v}	2,730	0,000	2,022	8,035	1,333	6,702
IrP ₇ -c	C _s	2,661	0,000	1,011	7,918	2,249	5,669
IrP₈-a	C_s	3.386	1.000	0.905	7.549	2.861	4.688
IrP ₈ -b	C ₁	2,693	1,000	0,882	7,536	2,904	4,632
IrP ₈ -c	C _{2v}	2,683	1,000	1,128	7,375	2,512	4,863
IrP ₈ -d	C ₁	2,658	1,000	0,979	7,699	2,766	4,933
IrP₉-a	C₁	3.276	0.000	1.307	7.417	1.743	5.674
IrP ₉ -b	C ₁	2,678	1,000	1,124	7,882	2,456	5,426
IrP ₉ -c	C _s	2,636	2,000	1,152	7,653	2,872	4,781
IrP ₉ -d	C _s	2,634	0,000	0,928	7,471	2,190	5,281
IrP₁₀-a	C₁	3.205	1.000	1.182	6.719	2.229	4.490
IrP ₁₀ -b	C _s	2,686	1,000	0,946	7,381	2,741	4,640
IrP ₁₀ -c	C ₂	2,682	1,000	0,661	7,099	2,783	4,316
IrP ₁₀ -d	C ₁	2,655	1,000	0,638	7,624	3,329	4,295
IrP₁₁-a	C_s	3.391	0.000	1.545	7.394	1.720	5.674
IrP ₁₁ -b	C ₁	2,660	0,000	1,126	7,953	2,826	5,127
IrP ₁₁ -c	C ₁	2,657	0,000	1,256	7,850	2,597	5,253
IrP ₁₁ -d	C _s	2,637	0,000	0,846	7,868	3,024	4,844
IrP₁₂-a	C_s	3.315	1.000	0.501	7.079	2.992	4.087
IrP ₁₂ -b	C ₁	2,700	1,000	1,060	7,185	3,003	4,182
IrP ₁₂ -c	C ₁	2,668	1,000	0,528	7,803	3,476	4,327
IrP ₁₂ -d	C ₁	2,662	1,000	0,405	7,573	3,261	4,312
IrP₁₃-a	C₁	3.359	0.000	1.009	7.041	2.058	4.983
IrP ₁₃ -b	C ₁	2,692	0,000	1,022	7,732	2,861	4,871
IrP ₁₃ -c	C ₁	2,659	0,000	0,803	7,514	2,775	4,739
IrP ₁₃ -d	C _s	2,652	0,000	0,947	7,703	2,959	4,744
IrP₁₄-a	C₁	3.350	1.000	0.690	6.747	2.822	3.925
IrP ₁₄ -b	C ₁	2,692	1,000	0,621	7,649	3,373	4,276
IrP ₁₄ -c	C _s	2,678	1,000	1,023	7,742	3,063	4,679
IrP ₁₄ -d	C ₁	2,669	1,000	0,982	7,541	2,977	4,564
IrP₁₅-a	C_s	3.342	0.000	1.558	7.315	1.922	5.393

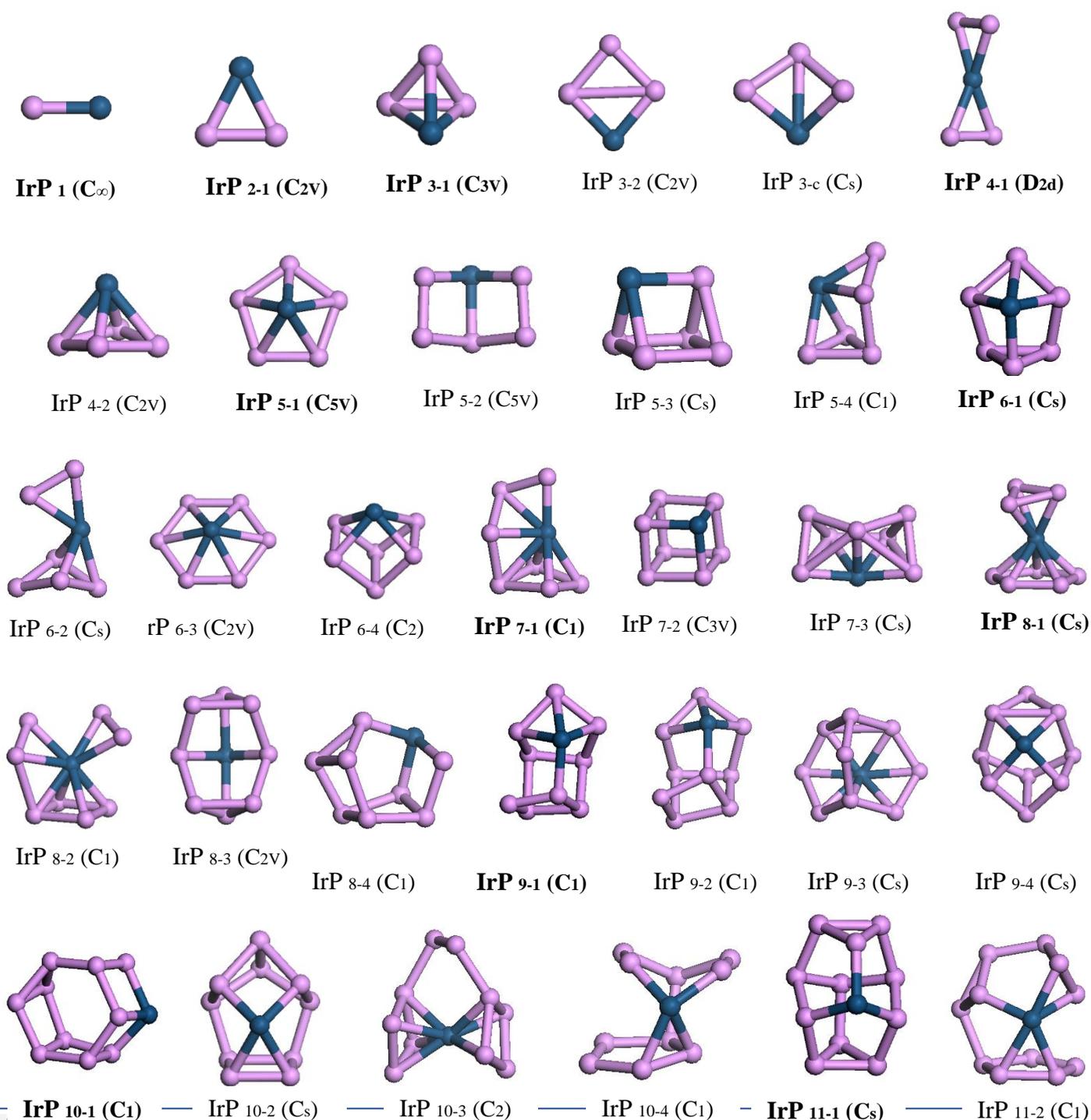
Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

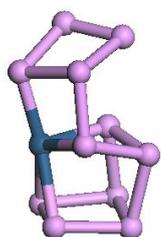
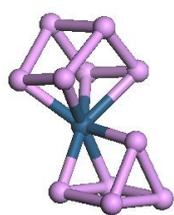
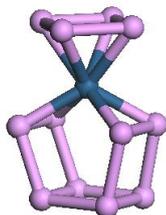
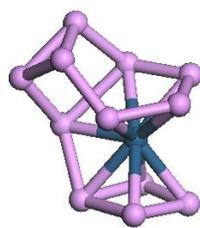
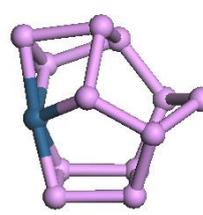
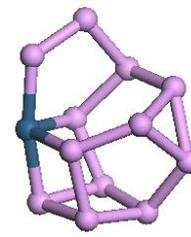
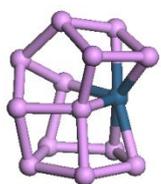
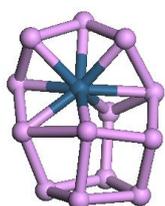
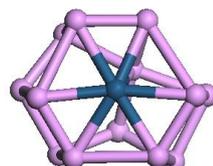
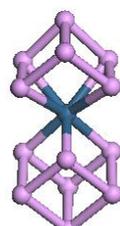
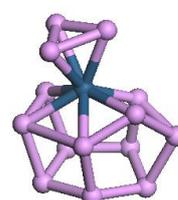
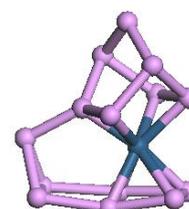
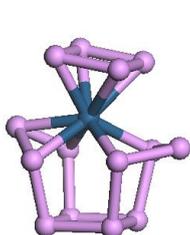
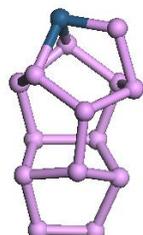
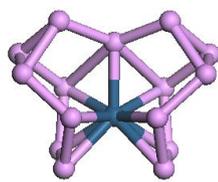
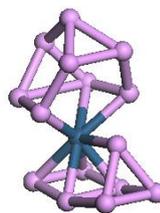
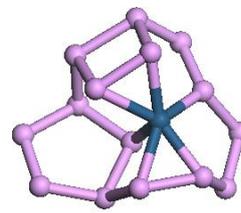
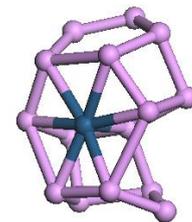
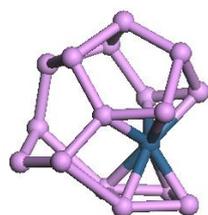
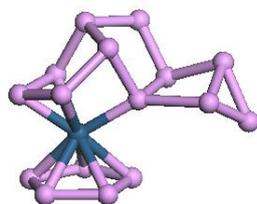
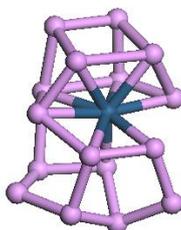
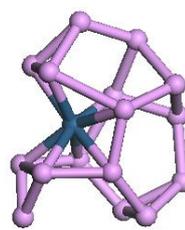
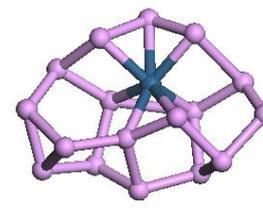
IrP ₁₅ -b	C _s	2,685	0,000	1,743	7,753	2,355	5,398
IrP ₁₅ -c	C ₁	2,664	0,000	0,890	7,730	3,155	4,575
IrP ₁₅ -d	C ₁	2,656	0,000	0,766	7,558	3,127	4,431
IrP₁₆-a	C₁	3.308	1.000	0.154	6.498	2.601	3.897
IrP ₁₆ -b	C ₁	2,665	1,000	1,041	7,318	2,998	4,320
IrP ₁₆ -c	C ₁	2,645	0,000	0,465	7,406	3,624	3,782
IrP ₁₆ -d	C ₁	2,637	1,000	0,632	7,163	3,431	3,732
IrP₁₇-a	C₁	3.331	0.000	0.744	6.843	2.390	4.453
IrP ₁₇ -b	C ₁	2,644	0,000	1,030	7,319	2,754	4,565
IrP ₁₇ -c	C ₁	2,638	0,000	0,779	7,446	3,172	4,274
IrP ₁₇ -d	C ₁	2,633	0,000	0,823	7,331	2,918	4,413
IrP₁₈-a	C₁	3.340	1.000	0.460	6.907	3.252	3.655
IrP ₁₈ -b	C ₁	2,644	1,000	0,657	7,225	3,560	3,665
IrP ₁₈ -c	C ₁	2,633	1,000	0,679	7,416	3,544	3,872
IrP ₁₈ -d	C _{2v}	2,589	1,000	0,534	7,201	3,476	3,725
IrP₁₉-a	C_s	3.354	0.000	0.892	6.842	2.453	4.389
IrP ₁₉ -b	C ₁	2,658	0,000	0,871	7,394	2,914	4,480
IrP ₁₉ -c	C ₁	2,644	0,000	0,647	7,114	2,972	4,142
IrP ₁₉ -d	C ₁	2,635	0,000	1,213	7,513	2,976	4,537
IrP₂₀-a	C₁	3.306	1.000	0.598	6.472	3.010	3.462
IrP ₂₀ -b	C ₁	2,655	0,000	0,942	6,651	3,272	3,379
IrP ₂₀ -c	C ₁	2,651	1,000	0,418	7,207	3,620	3,587
IrP ₂₀ -d	C ₁	2,633	1,000	0,307	7,324	3,711	3,613
IrP₂₁-a	C₁	3.297	0.000	0.717	6.645	2.564	4.081
IrP ₂₁ -b	C ₁	2,634	0,000	1,016	7,430	3,038	4,392
IrP ₂₁ -c	C ₁	2,616	0,000	0,682	7,242	3,151	4,091
IrP ₂₁ -d	C ₁	2,612	0,000	0,448	7,231	3,475	3,756
IrP₂₂-a	C₁	3.340	1.000	0.602	6.405	2.885	3.520
IrP ₂₂ -b	C ₁	2,673	1,000	0,270	7,173	3,787	3,386
IrP ₂₂ -c	C ₁	2,656	1,000	0,241	6,980	3,655	3,325
IrP ₂₂ -d	C ₁	2,655	1,000	0,580	7,191	3,331	3,860
IrP₂₃-a	C₁	3.327	0.000	1.251	6.728	2.156	4.572
IrP ₂₃ -b	C ₁	2,628	0,000	0,972	7,306	3,122	4,184
IrP ₂₃ -c	C ₁	2,624	0,000	0,558	6,942	3,085	3,857
IrP ₂₃ -d	C ₁	2,609	0,000	0,996	7,233	2,988	4,245

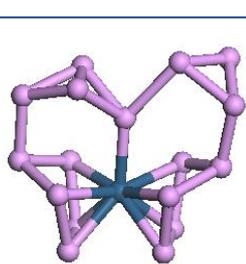
Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

IrP_{24-a}	C_1	3.338	1.000	0.586	5.983	2.562	3.421
IrP_{24-b}	C_s	2,643	1,000	0,215	6,823	3,595	3,228
IrP_{24-c}	C_1	2,627	1,000	0,492	6,699	3,380	3,319
IrP_{24-d}	C_1	2,615	1,000	0,660	7,046	3,733	3,313

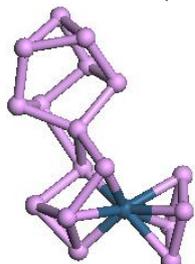
Tableau I V: Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les clusters IrP_n ($n=1-24$).



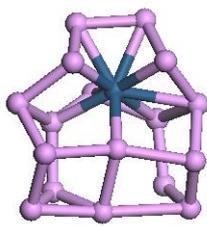
Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères**IrP** 11-3 (C1)**IrP** 11-4 (Cs)**IrP** 12-1 (Cs)**IrP** 12-2 (C1)**IrP** 12-4 (C1)**IrP** 12-3 (C1)**IrP** 13-1 (C1)**IrP** 13-2 (C1)**IrP** 13-3 (C1)**IrP** 13-4 (Cs)**IrP** 14-1 (C1)**IrP** 14-2 (C1)**IrP** 14-3 (Cs)**IrP** 14-4 (C1)**IrP** 15-1 (Cs)**IrP** 15-2 (Cs)**IrP** 15-3 (C1)**IrP** 15-4 (C1)**IrP** 16-1 (C1)**IrP** 16-2 (C1)**IrP** 16-3 (C1)**IrP** 16-4 (C1)**IrP** 17-1 (C1)

Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

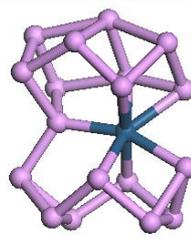
IrP 17-2 (C1)



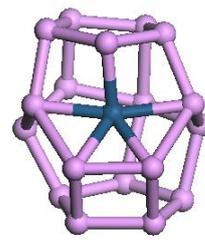
IrP 17-3 (C1)



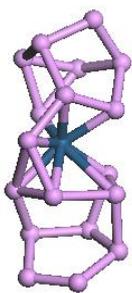
IrP 17-4 (C1)



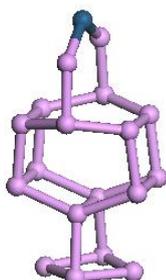
IrP 18-1 (C1)



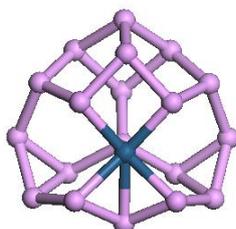
IrP 18-2 (C1)



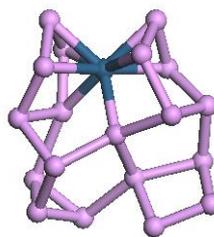
IrP 18-3 (C1)



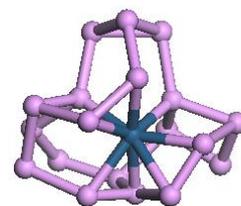
IrP 18-4 (C2v)



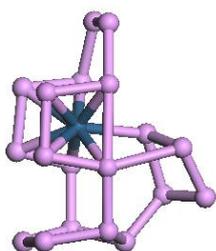
IrP 19-1 (Cs)



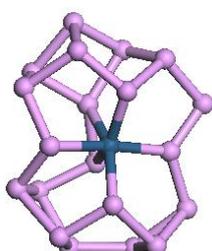
IrP 19-2 (C1)



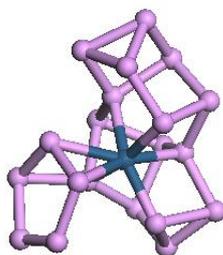
IrP 19-3 (C1)



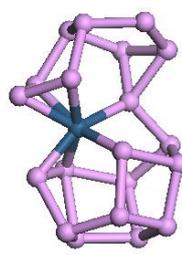
IrP 19-4 (C1)



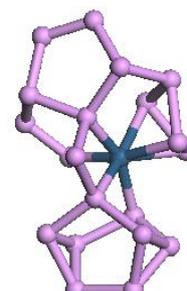
IrP 20-1 (C1)



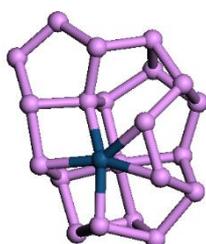
IrP 20-2 (C1)



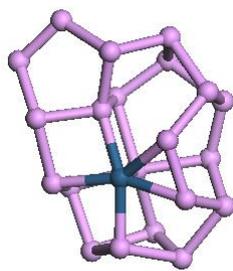
IrP 20-3 (C1)



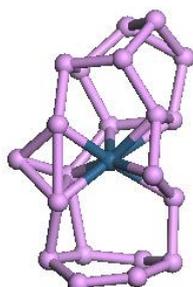
IrP 20-4 (C1)



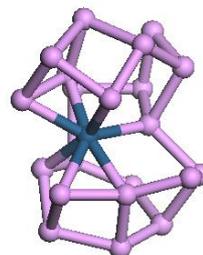
IrP 21-1 (Cs)



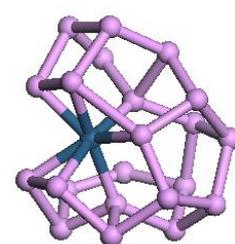
IrP 21-2 (C1)



IrP 21-3 (C1)



IrP 21-4 (C1)



IrP 22-1 (C1)

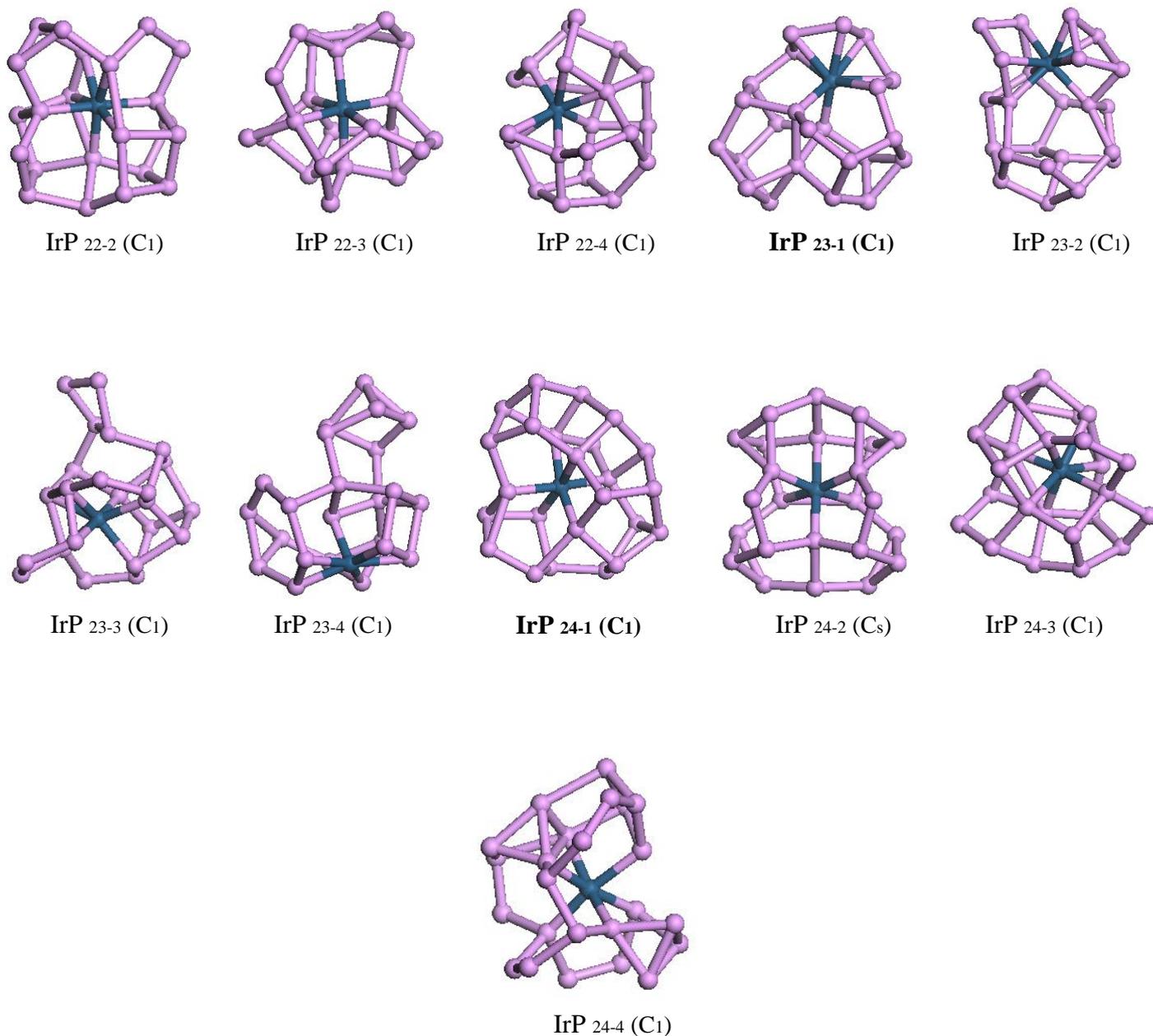


Figure IV : Les structures les plus stables et leurs isomères correspondants des clusters IrP_n ($n=1-24$).

Cluster	Symmetry	(eV)	(μ_B)	ΔE (eV)	VIP (eV)	VEA	η (eV)
RhP ₁	C _∞	1.615	0.000	2.166	7.296	0.764	6.532
RhP _{2-a}	C _{2v}	2.855	1.000	0.688	7.645	0.965	6.680
RhP _{3-a}	C _{3v}	3.163	0.000	1.468	7.681	0.147	7.534

Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

RhP ₃ -b	C _{2v}	2.517	2.000	0.925	7.574	1.826	5.748
RhP ₃ -c	C _s	2.508	2.000	1.138	7.884	1.588	6.296
RhP₄-a	C_{2v}	3.130	1.000	0.739	7.247	1.368	5.879
RhP ₄ -b	C _s	2.530	1.000	0.581	7.710	2.225	5.485
RhP ₄ -c	C _{2v}	2.474	1.000	0.561	7.731	2.144	5.587
RhP₅-a	C_{5v}	3.320	0.000	1.301	7.671	1.614	6.057
RhP ₅ -b	C _s	2.734	0.000	0.704	7,952	1.895	6.057
RhP ₅ -c	C _s	2.696	0.000	1.325	8,111	1,798	6,313
RhP₆-a	C₁	3.187	1.000	1.002	7.529	2.363	5.166
RhP ₆ -b	C ₁	2.661	1.000	1.209	7.862	2.344	5.518
RhP ₆ -c	C _{2v}	2.633	1.000	0.646	7.386	1.943	5.443
RhP ₆ -d	C _{2v}	2.586	1.000	0.487	7.460	2.364	5.096
RhP₇-a	C_s	3.443	0.000	2.049	7.784	0.959	6.825
RhP ₇ -b	C ₁	2.749	0.000	1.350	8.034	1.974	6,060
RhP ₇ -c	C _{2v}	2.728	0.000	1.960	8.010	1.330	6.680
RhP ₇ -d	C _s	2.669	0.000	0.994	7.915	2.208	5.707
RhP₈-a	C₁	3.352	1.000	1.057	6.819	2.166	4.653
RhP ₈ -b	C _s	2.727	1.000	1.093	7.731	2.821	4.910
RhP ₈ -c	C ₁	2.687	1.000	0.787	7.469	2.556	4.913
RhP ₈ -d	C _{2v}	2.647	1.000	0.808	7.653	2.691	4.962
RhP₉-a	C_s	3.352	0.000	0.828	7.274	1.880	5.394
RhP ₉ -b	C _s	2.709	0.000	1,662	7.812	1.805	6.007
RhP ₉ -c	C _s	2.634	0.000	0.913	7.482	2.187	5.295
RhP₁₀-a	C₁	3.357	1.000	1.227	6.943	2.310	4.633
RhP ₁₀ -b	C ₁	2.692	1.000	0.746	7.733	3.099	4.634
RhP ₁₀ -c	C ₂	2.689	1.000	0.610	7.083	2.722	4.361
RhP ₁₀ -d	C ₁	2.656	1.000	0.680	7.647	3.318	4.329
RhP₁₁-a	C_s	3.433	0.000	1.502	7.374	1.709	5.665
RhP ₁₁ -b	C _s	2.721	2.000	1.510	7.654	2.661	4.993
RhP ₁₁ -c	C _{2v}	2.714	0.000	1.188	7.525	2.212	5.313
RhP ₁₁ -d	C ₁	2.650	0.000	1.209	7.835	2.607	5.228
RhP₁₂-a	C_s	3.351	1.000	0.503	7.101	2.955	4.146
RhP ₁₂ -b	C ₁	2.668	1.000	0.569	7.353	3.328	4.025
RhP ₁₂ -c	C ₁	2.665	1.000	0.764	7.426	3.469	3.957
RhP ₁₂ -d	C ₁	2.659	1.000	0.563	7.572	3.255	4.317
RhP₁₃-a	C₁	3.380	0.000	1.041	7.237	2.266	4.971
RhP ₁₃ -b	C ₁	2.700	0.000	1.118	7.804	2.782	5.022
RhP ₁₃ -c	C ₁	2.660	0.000	1.349	7.779	2.486	5.293
RhP ₁₃ -d	C ₁	2.649	0.000	1.254	7.551	2.330	5.221
RhP₁₄-a	C₂	3.372	1.000	0.793	7.270	2.904	4.366
RhP ₁₄ -b	C ₁	2.673	1.000	0.731	7.266	3.330	3.966

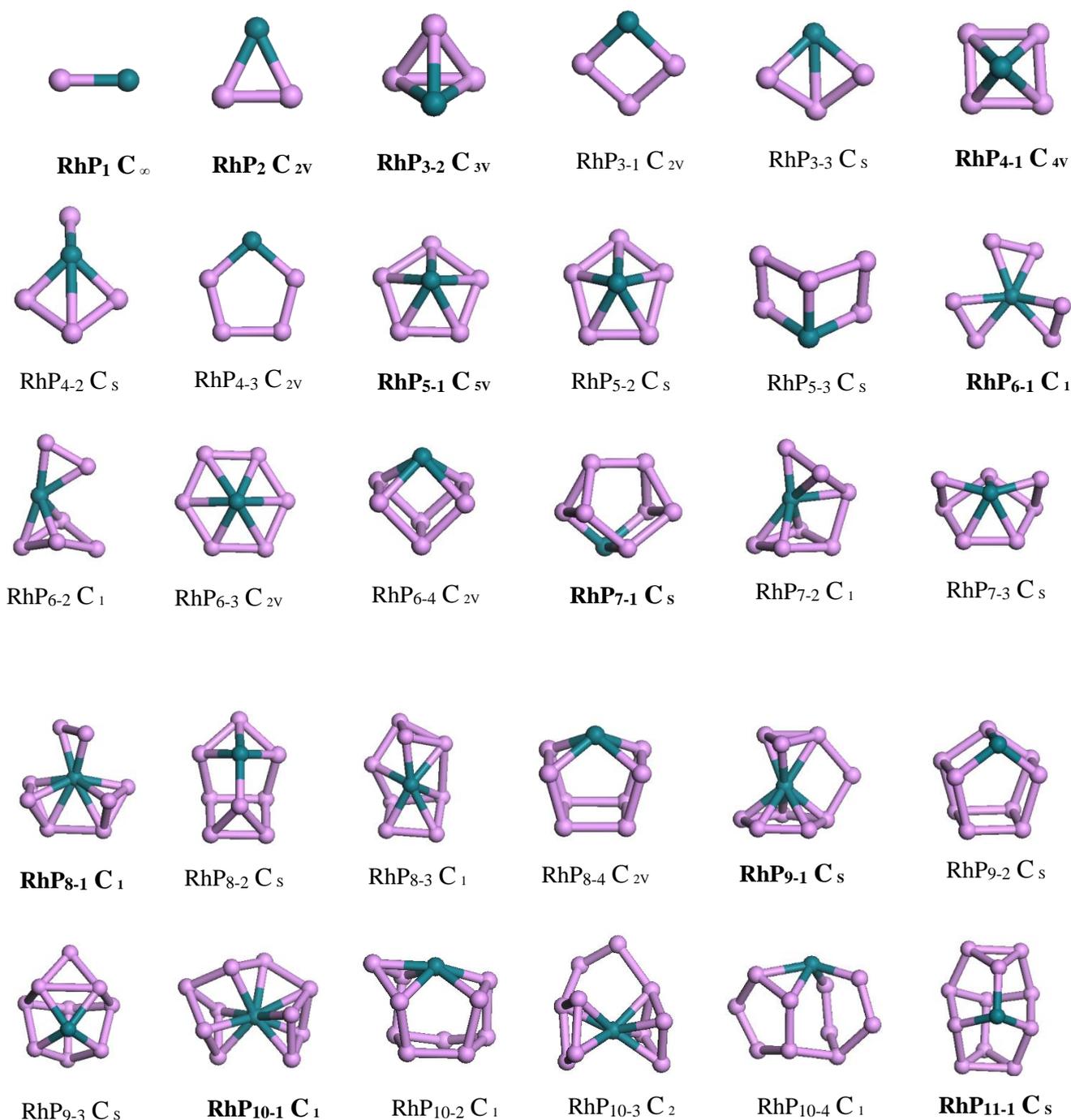
Les clusters P n+1 et MP n (M=Co, Ni, Ir et Rh) les plus stable et leurs isomères

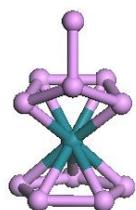
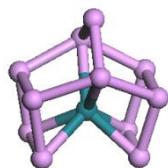
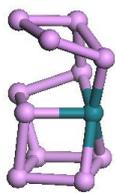
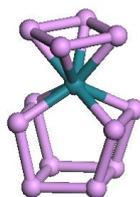
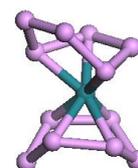
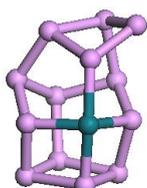
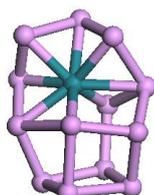
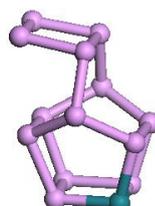
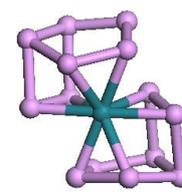
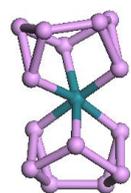
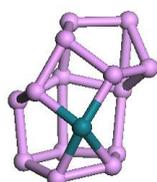
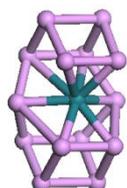
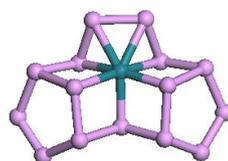
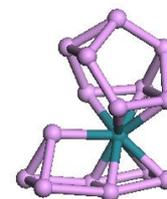
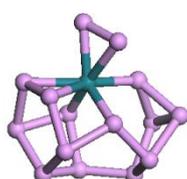
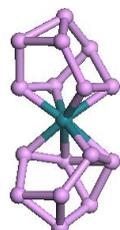
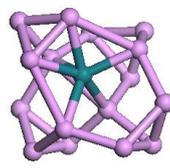
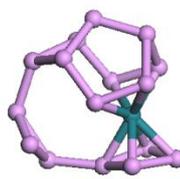
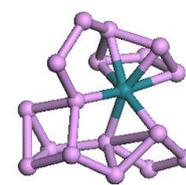
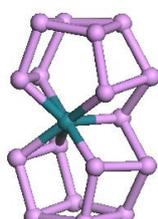
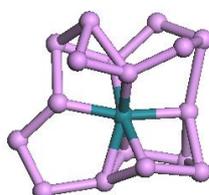
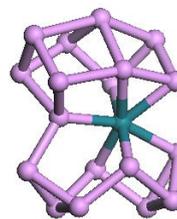
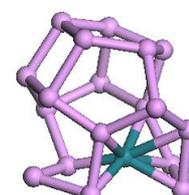
RhP _{14-c}	C ₁	2.666	1.000	0.775	7.371	3.165	4.206
RhP _{14-d}	C _s	2.658	1.000	0.924	7.439	3.176	4.263
RhP_{15-a}	C_s	3.333	0.000	1.161	7.218	2.432	4.786
RhP _{15-b}	C ₁	2,684	0,000	1,261	7,724	2,899	4,825
RhP _{15-c}	C ₁	2.681	0.000	1.731	7.728	2.386	5.342
RhP _{15-d}	C ₁	2.666	0.000	0.919	7.667	3.088	4.579
RhP_{16-a}	C_s	3.386	1.000	0.473	6.996	3.222	3.774
RhP _{16-b}	C _s	2,671	1,000	0,775	6,748	2,789	3,959
RhP _{16-c}	C ₁	2,666	1,000	0,965	7,240	3,220	4,020
RhP _{16-d}	C _s	2,652	1,000	0,504	7,271	3,502	3,769
RhP_{17-a}	C₁	3.352	0.000	1.025	7.164	2.593	4.571
RhP _{17-b}	C ₁	2,611	0,000	0,710	7,149	2,927	4,222
RhP _{17-c}	C ₁	2,606	0,000	0,417	7,394	3,151	4,243
RhP _{17-d}	C ₁	2,578	0,000	0,630	7,220	3,172	4,048
RhP_{18-a}	C₁	3.363	1.000	0.464	6.944	3.223	3.721
RhP _{18-b}	C ₁	2,636	1,000	0,494	7,106	3,485	3,621
RhP _{18-c}	C ₁	2,628	1,000	0,366	7,430	3,755	3,675
RhP _{18-d}	C ₁	2,599	1,000	0,617	7,414	3,542	3,872
RhP_{19-a}	C_s	3.392	0.000	1.210	7.158	2.439	4.719
RhP _{19-b}	C ₁	2,702	0,000	0,962	7,644	3,250	4,394
RhP _{19-c}	C ₁	2,652	0,000	0,735	7,295	2,982	4,313
RhP _{19-d}	C ₁	2,636	0,000	1,484	7,525	2,709	4,816
RhP_{20-a}	C₁	3.373	1.000	0.737	6.497	2.950	3.547
RhP _{20-b}	C ₁	2,650	1,000	0,566	7,318	3,301	4,017
RhP _{20-c}	C _s	2,633	1,000	0,721	7,043	3,497	3,546
RhP _{20-d}	C ₁	2,627	1,000	0,404	6,918	3,412	3,506
RhP_{21-a}	C_s	3.334	0.000	1.350	6.936	2.183	4.753
RhP _{21-b}	C ₁	2,652	0,000	1,190	7,380	2,848	4,532
RhP _{21-c}	C ₁	2,630	0,000	0,689	7,281	3,234	4,047
RhP _{21-d}	C ₁	2,623	0,000	1,337	7,401	2,819	4,582
RhP_{22-a}	C₁	3.352	1.000	0.452	6.538	1.215	3.323
RhP _{22-b}	C ₁	2,647	1,000	0,739	6,791	3,265	3,526
RhP _{22-c}	C ₁	2,645	1,000	0,367	7,112	3,563	3,549
RhP _{22-d}	C ₁	2,640	0,000	0,505	6,787	3,405	3,382
RhP_{23-a}	C₁	3.339	0.000	1.277	6.756	2.082	4.674
RhP _{23-b}	C ₁	2,628	0,000	0,699	7,109	3,083	4,026
RhP _{23-c}	C ₁	2,623	0,000	0,879	7,200	3,107	4,093
RhP _{23-d}	C _s	2,617	0,000	0,795	7,333	3,285	4,048
RhP_{24-a}	C₁	3.342	1.000	0.138	6.389	3.197	3.192
RhP _{24-b}	C ₁	2,628	1,000	1,259	7,265	3,281	3,984
RhP _{24-c}	C ₁	2,623	1,000	0,508	6,859	3,428	3,431

Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

RhP _{24-d}	C ₁	2,621	1,000	0,173	6,775	3,571	3,204
---------------------	----------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tableau V : Groupe de symétrie, énergie de liaison par atome E_b (eV/atome), espace HOMO-LUMO ΔE (eV), moments magnétiques de spin totaux μ (μ_B), affinité électronique verticale (VEA) (eV), ionisation verticale Potentiel (VIP) (eV), Dureté Chimique η (eV) et distance de liaison moyenne a_{P-P} (Å) pour les clusters RhP_n (n=1-24).



Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomèresRhP₁₁₋₂ C_sRhP₁₁₋₃ C_{2v}RhP₁₁₋₄ C₁RhP₁₂₋₁ C_sRhP₁₂₋₂ C₁RhP₁₂₋₃ C₁RhP₁₂₋₄ C₁RhP₁₃₋₁ C₁RhP₁₃₋₂ C₁RhP₁₃₋₃ C₁RhP₁₃₋₄ C₁RhP₁₄₋₁ C₂RhP₁₄₋₂ C₁RhP₁₄₋₃ C₁RhP₁₄₋₄ C_sRhP₁₅₋₁ C_sRhP₁₅₋₂ C₁RhP₁₅₋₃ C₁RhP₁₅₋₄ C₁RhP₁₆₋₁ C_sRhP₁₆₋₂ C_sRhP₁₆₋₃ C₁RhP₁₆₋₄ C_sRhP₁₇₋₁ C₁RhP₁₇₋₂ C₁RhP₁₇₋₃ C₁RhP₁₇₋₄ C₁RhP₁₈₋₁ C₁RhP₁₈₋₂ C₁

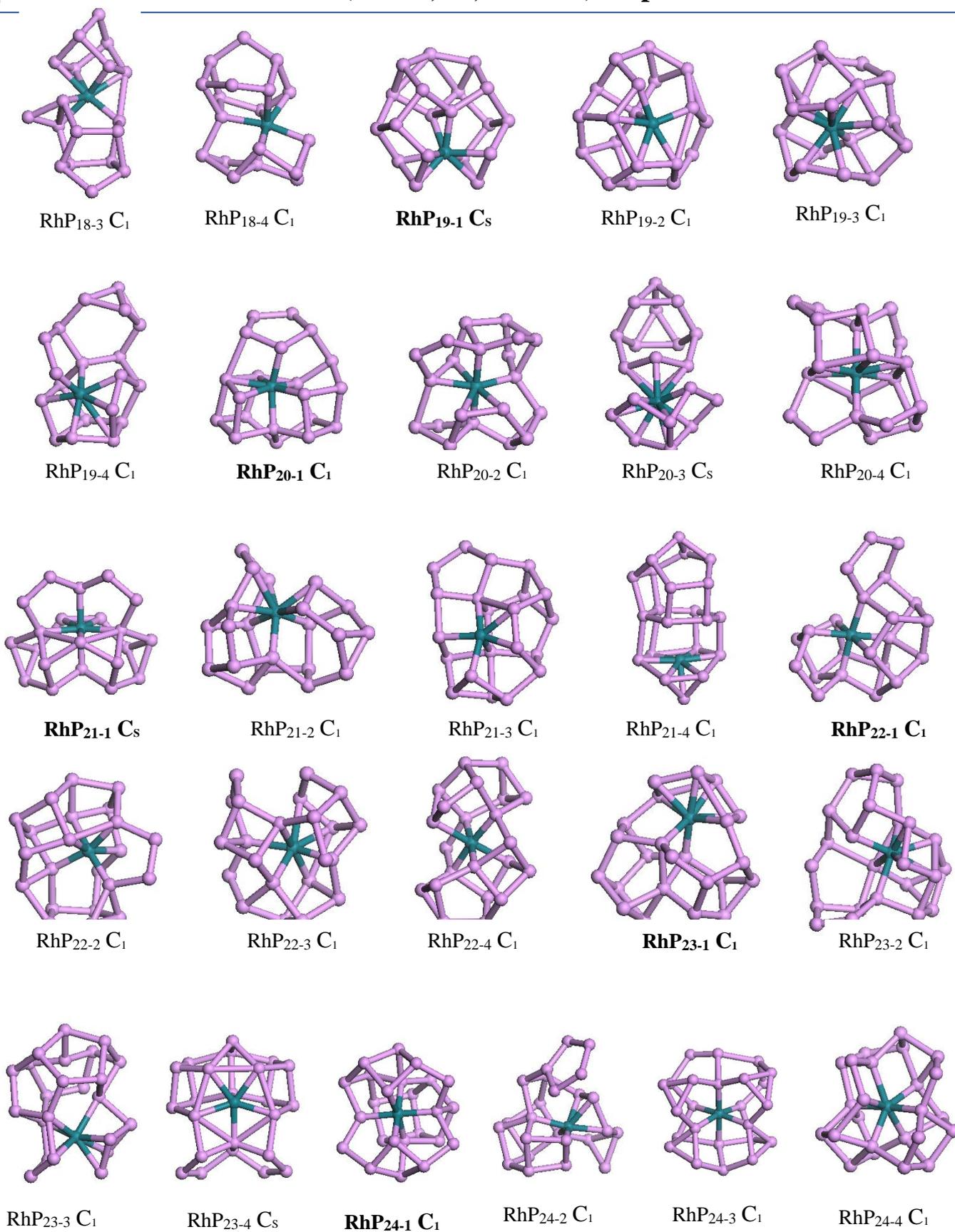
Les clusters P_{n+1} et MP_n ($M=Co, Ni, Ir$ et Rh) les plus stable et leurs isomères

Figure V : Les structures les plus stables et leurs isomères correspondants des clusters RhP_n ($n=1-24$).

ANNEXE C

Production scientifique

RESEARCH ARTICLE

Phosphorus, cobalt-phosphorus, and nickel-phosphorus clusters: Growth behavior, electronic, and magnetic properties

M. A. Roumili¹ | S. Mahtout¹ | K. Baddari² | M. Lasmi^{1,3} | F. Rabilloud⁴ 

¹Laboratoire de Physique Théorique, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, Bejaia, Algérie

²Département de Physique, Université Mohamed Boudiaf, M'Sila, Algérie

³Laboratoire de Physique Atomique et Radiologique, Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, Alger, Algérie

⁴CNRS, Institut Lumière Matière, Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

Correspondence

S. Mahtout, Laboratoire de Physique Théorique, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algérie.
Email: sofiane.mahtout@univ-bejaia.dz

F. Rabilloud, CNRS, Institut Lumière Matière, Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France.
Email: franck.rabilloud@univ-lyon1.fr

Funding information

General Direction of Research and Technological Development DGRSDT; GENCI-IDRIS, Grant/Award Number: A0090807662

Abstract

The equilibrium geometries, and electronic and magnetic properties of phosphorus, cobalt-phosphorus, and nickel-phosphorus (P_{n+1} , CoP_n , and NiP_n , $n = 1-24$) clusters have been investigated by using first principle calculations. The doping with cobalt or nickel atom favors the endohedral structures in which the metal atom is encapsulated inside the phosphorus framework, while geometrical structures are metal-dependent. The growth pattern behaviors and stabilities are examined from the binding energies, the second-order energy differences, and the HOMO–LUMO gaps. The doping with Co or Ni atom contributes to strengthening the stability of the phosphorus frame with a marked improvement in the case of Ni atom. The total spin magnetic moment is enhanced with doping with Co atom. In contrast, the magnetic moment is quenched in the case of NiP_n . Vertical electron affinities and ionization potentials are also reported and discussed.

KEYWORDS

DFT, doped-germanium clusters, Germanium clusters, Growth behavior

1 | INTRODUCTION

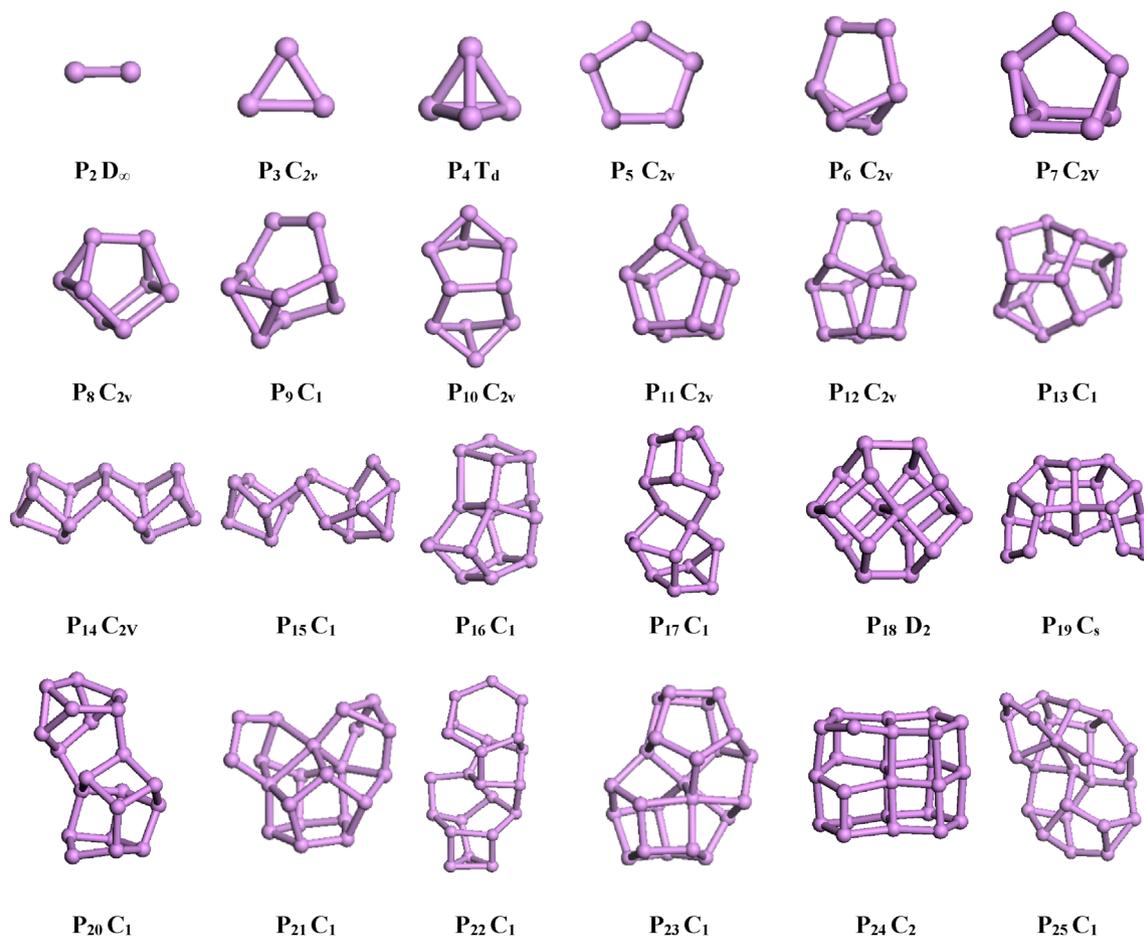
Nanoclusters have received considerable attention during the last decades due to their specific physical and chemical properties, which generally differ from those of the bulk. The size dependence study of the properties of small clusters, such as equilibrium structures, and electronic and magnetic behaviors, constitutes an interesting and challenging topic. The chemical composition and the atomic arrangement, are, in addition to size and shape, new parameters that can be used to tailor and control unseen properties in heterogeneous clusters. [1] A series of papers have studied the effect of impurities in pure clusters [2–7].

The phosphorus element is unique since it exhibits a variety of structural phases [8], including crystalline phases namely orthorhombic, pentagonal, rhombohedral structures and amorphous phase structures; its color and its properties depend on these different phases. Most structural phases of phosphorus solids can be viewed as superstructures built from small subunits like P_4 , P_8 , and P_9 clusters. Thus, revealing the size-dependence growth mechanism of phosphorus clusters is very interesting. Both experimental and theoretical investigations have been dedicated to phosphorus clusters and quantum dots [9]. In experiments, clusters were produced by laser ablation and further investigated [10–15], while density functional theory (DFT) calculations were usually performed to predict the structures and electronic properties of neutral, anionic, or cationic clusters [15–25].

More recently, different works have been carried out on the heterogeneous systems containing phosphorus atoms such as N_nP_m ($n + m \leq 20$) clusters [26] or the two-dimensional carbon phosphide compound C_2P_4 [27], and also metal-semiconductor clusters such as $Al_nP_m^+$ [28] and Fe_nP_m [29]. The effects of a foreign metal atom on the structure and electronic properties of phosphorus frames have been studied in cases of

TABLE 1 Bond length (Å) of P₂, Co₂, and Ni₂ dimers: Comparison with other available theoretical and experimental data.

Dimer	This work	Theoretical value	Experimental value
P ₂	1.944	1.874–1.923 ^a , 1.900 ^b 1.904 ^c , 1.905–1.997 ^d	1.893 ^{e,f}
Co ₂	2.241	2.127 ^g , 2.144 ^g , 2.50 ^h	2.31 ⁱ
Ni ₂	2.168	2.15 ^j , 2.111 ^k , 2.148 ^l	2.1545 ± 0.0004 ^m

^aReference [16].^bReference [17].^cReference [35].^dReference [30].^eReference [11].^fReference [36].^gReference [37].^hReference [38].ⁱReference [39].^jReference [40].^kReference [41].^lReference [42].^mReference [43].**FIGURE 1** Most stable isomers of P_{n+1} clusters ($n = 1-24$).

CrP_m⁺ [30] and FeP_n [25]. However, only very few investigations on the properties of metal-doped phosphorus clusters are available. It is still unclear how the metal atom affects the electronic and magnetic behavior of phosphorus clusters and nanoparticles.

Here, we investigate the structures, and electronic and magnetic properties of pure P_{n+1} and MP_n (M = Co, Ni, $n = 1-24$) clusters by using DFT calculations. While most of the studies on the phosphorus clusters have been focused on the positively or negatively charged ion, very few

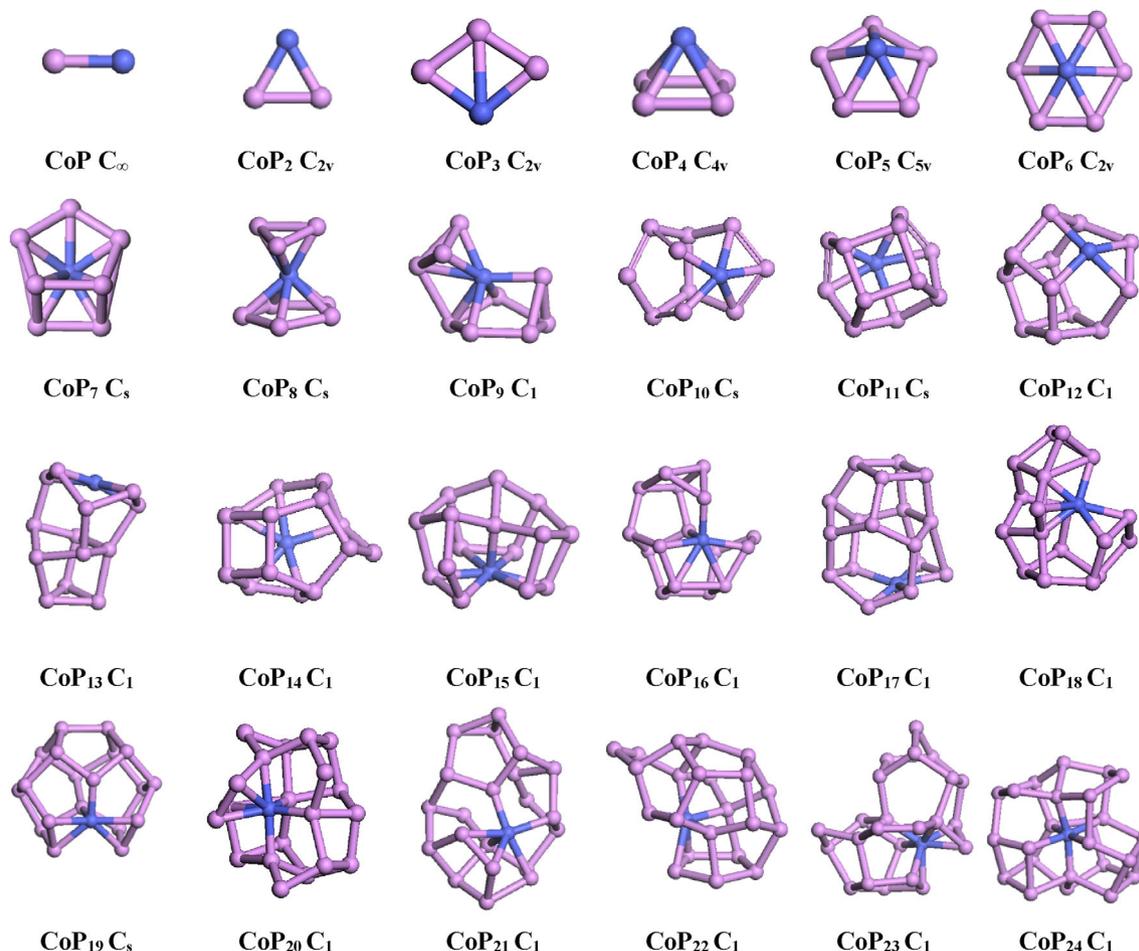


FIGURE 2 Most stable isomers of CoP_n clusters ($n = 1-24$).

studies have been dedicated to neutral species with more than 15 atoms. To the best of our knowledge, no previous study on CoP_n has been reported in the literature, while nickel–phosphorus clusters have been the object of a study by Stepanyuk et al. [31] dedicated to the structures of $\text{Ni}_{7-x}\text{P}_x$ ($x = 0-4$) and $\text{Ni}_{13-x}\text{P}_x$ ($x = 0-7$) using empirical potential modeling. In this work, only the substitution of Ni atoms by P atoms from the bipyramid Ni_7 and the icosahedral Ni_{13} structures was considered.

This present manuscript is organized as follows: details on calculations are described in section 2, while results (structural, electronic, and magnetic properties) are presented and discussed in section 3.

2 | METHOD

Calculations were performed by using density functional theory (DFT) as implemented in the SIESTA software [32]. The exchange and correlation density-functional was PBE [33]. The norm-conserving Troullier Martins pseudopotentials [34] was used with a double ζ and polarization function (DZP) basis set for P, Co, and Ni atoms. The energy cutoff used to define the real-space grid for the numerical calculations involving the electron density was 150 Ry. The tolerance of the density matrix was 10^{-4} . A large cubic cell of 40 Å edge lengths with periodic boundary conditions is taken in order to avoid interactions between neighboring clusters and the $\Gamma(k = 0)$ point approximation for the Brillouin zone sampling is considered. Mulliken population analysis was used to obtain the total spin magnetic moments of these structures.

A conjugate gradient algorithm within Hellmann Feynman forces was used for the structural optimizations and the clusters were relaxed until the interatomic forces were smaller than 10^{-3} eV/Å, without any symmetry constraints. The number of isomers increases very quickly with the cluster size, and the search for the lowest-energy isomer is a very difficult task. Here, many structures (~ 100) were relaxed for each cluster size, by considering several putative structures, including one, two, or three-dimensional configurations. The optimizations were first performed using a double ζ basis set, afterward the lowest-energy isomers were relaxed using the DZP basis set. Among others, some initial structures of P_{n+1} and

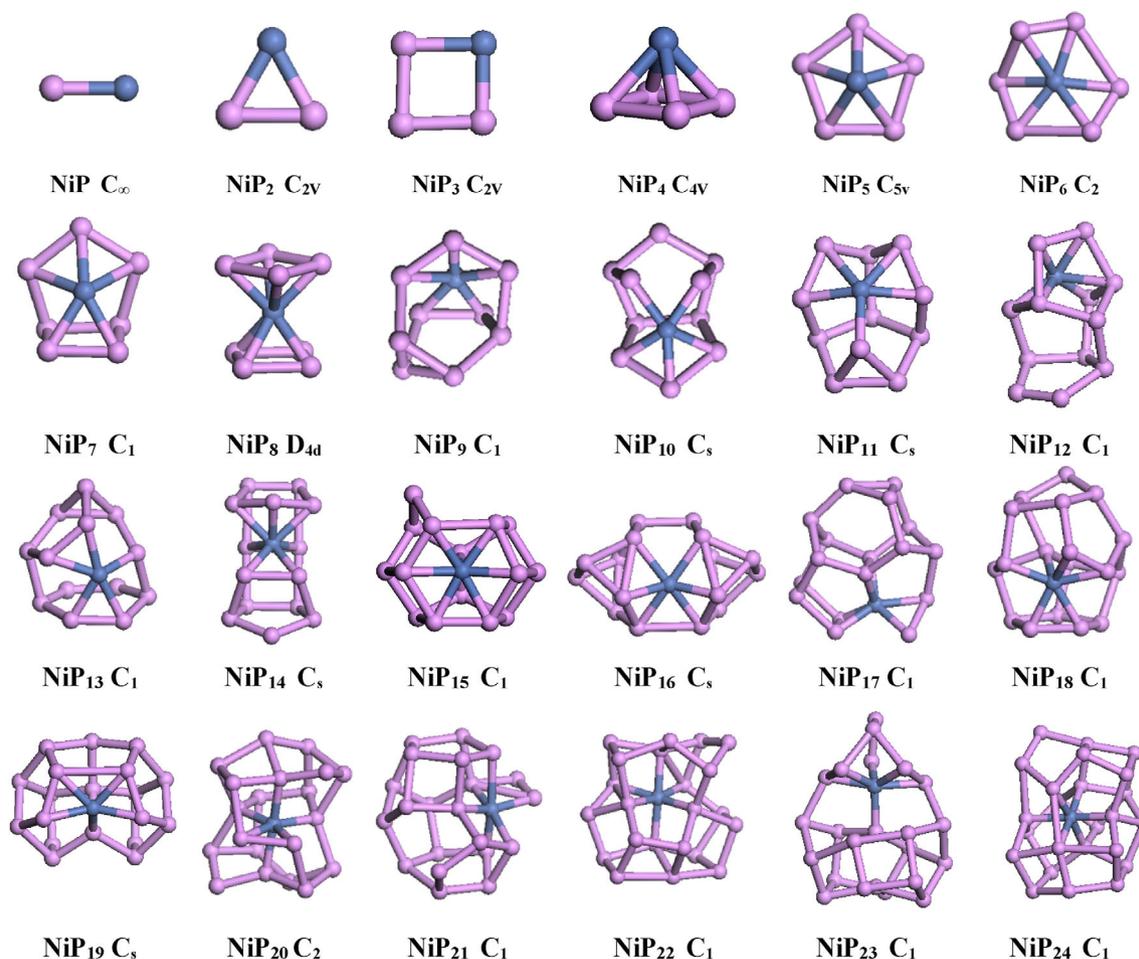


FIGURE 3 Most stable isomers of NiP_n clusters ($n = 1-24$).

metal-doped P_n clusters were taken from the literature [17, 19, 25, 26, 28–31]. Also, the putative structures of CoP_n and NiP_n clusters were obtained by local relaxation after the substitution of a P atom by a metal atom in the original pure P_{n+1} cluster. However, the search for the lowest-energy isomer cannot include a global optimization procedure of the potential energy surface, and we cannot be sure that a more stable structure than those found in our calculations does not exist. In the next section, we mainly discuss the properties obtained for the best structures for each cluster size. Results for other isomers are given in Supplementary Materials.

The present computational method was used on P_2 , Co_2 , and Ni_2 dimers. The calculated bond lengths are in good agreement with the available experimental and theoretical data (Table 1).

3 | RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 | Structural properties

The most stable structures of P_{n+1} , CoP_n , and NiP_n clusters are shown in Figures 1–3, respectively. Tables 2–4 give information as the point group, the HOMO–LUMO gaps ΔE (eV), the binding energies per atom E_b (eV/atom), the vertical ionization potential VIP (eV), the vertical electron affinity VEA (eV), the chemical hardness η (eV), the average Ge–Ge and M–Ge bond lengths and the total spin magnetic moments. Information about other low-lying isomers can be found in Supplementary Materials (Figures S1–S3, and Tables S1–S3).

For pure P_{n+1} clusters, most of the ground-state structures for the size $n \leq 14$ are similar to those of our earlier work [25]. The dimer P_2 has a bond length of 1.944 Å and a binding energy of 1.979 eV per atom. The calculated interatomic distance slightly overestimates the experimental value of 1.893 Å (Table 1). The lowest-energy isomer of P_3 is an isosceles triangle with average bond lengths of 2.191 Å. In the case of P_4 cluster, a tetrahedral triangular pyramid structure (T_d symmetry) is obtained in agreement with the earlier results by Wang et al. [16, 17, 25]. The ground state of the pentamer P_5 is a quasi-pentagonal structure of C_{2v} symmetry with average bond lengths of 2.141 Å and a binding energy of

TABLE 2 Symmetry group, binding energy per atom E_b (eV/atom), HOMO–LUMO gap ΔE (eV), total spin magnetic moments μ (μ_B), vertical electronic affinity (VEA) (eV), vertical ionization potential (VIP) (eV), chemical hardness η (eV), and average bond distance a_{P-P} (Å) for the best isomers of P_{n+1} ($n = 1-24$) clusters.

Cluster P_{n+1}	Symmetry	E_b (eV/atom)	ΔE (eV)	μ (μ_B)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	a_{P-P}
P ₂	D _∞	1.979	3.416	0.000	10.723	0.198	10.525	1.944
P ₃	C _{2v}	2.532	2.424	1.000	8.618	0.831	7.787	2.191
P ₄	Td	3.132	4.786	0.000	9.489	1.183	8.306	2.253
P ₅	C _{2v}	2.840	0.527	1.000	8.521	2.939	5.582	2.141
P ₆	C _{2v}	3.034	0.585	0.000	8.147	1.529	6.618	2.247
P ₇	C _{2v}	3.089	1.311	1.000	7.788	2.372	5.416	2.265
P ₈	C _{2v}	3.170	2.925	0.000	7.804	1.052	6.752	2.283
P ₉	C ₁	3.110	1.126	1.000	7.389	2.426	4.963	2.332
P ₁₀	C _{2v}	3.221	2.666	0.000	7.895	1.012	6.883	2.265
P ₁₁	C _{2v}	3.133	1.514	1.000	7.355	2.943	4.412	2.285
P ₁₂	C _{2v}	3.158	1.196	0.000	7.506	1.950	5.556	2.271
P ₁₃	C ₁	3.177	0.838	1.000	7.389	2.738	4.651	2.264
P ₁₄	C _{2v}	3.259	2.072	0.000	7.668	1.896	5.772	2.407
P ₁₅	C ₁	3.215	1.400	1.000	6.885	2.492	4.393	2.400
P ₁₆	C ₁	3.204	1.221	0.000	7.133	2.104	5.029	2.310
P ₁₇	C ₂	3.193	0.553	1.000	6.683	2.715	3.968	2.274
P ₁₈	C _{2v}	3.205	0.902	0.000	6.879	2.346	4.533	2.445
P ₁₉	C _s	3.220	0.447	1.000	6.305	2.762	3.543	2.284
P ₂₀	C ₁	3.192	1.290	0.000	6.816	2.062	4.754	2.434
P ₂₁	C ₁	3.195	0.488	1.000	6.687	3.085	3.602	2.366
P ₂₂	C ₁	3.205	0.948	0.000	7.031	2.375	4.656	2.356
P ₂₃	C ₁	3.226	0.563	1.000	6.549	3.010	3.539	2.385
P ₂₄	C _{2h}	3.145	0.974	0.000	6.780	2.233	4.547	2.346
P ₂₅	C ₁	3.167	0.413	1.000	6.060	2.484	3.577	2.396

2.840 eV/atom together with a triplet spin configuration. The present structure of P₃, P₄, and P₅ clusters were already obtained by Wang et al. [16] and Guo et al. [17]. For P₆₋₁₀ clusters, the present structures have been discussed in our earlier calculation [25]: A cuneane-like structure with C_{2v} symmetry for P₆, a pentagonal-like structure for P₇, a cuneane structure with C_{2v} symmetry for P₈, a like-prolate and prolate structures P₉ and P₁₀, respectively. In the case of P₁₁, P₁₂, and P₁₃ clusters, new structures were obtained comparatively to those reported in the literature. The structures of P₁₁ and P₁₂ are based on a deformed bi-pentagonal structure on which one atom, or a dimer P₂, is located on a bridge site. P₁₃ has an empty cage-like pentagonal-faced structure in which the average P–P bond is 2.264 Å. For P₁₄ and P₁₅, prolate-type structures are obtained. A prolate-like structure formed by the combination of distorted cubic and bi-pentagonal structures is found to be the best isomer for P₁₆. The structure of P₁₇ presents a prolate-like structure. For P₁₈ cluster, a near spherical-like cage structure without any core atom and D₂ symmetry is obtained as the best isomer. A hemispherical cage-like structure with C_s symmetry is obtained for P₁₉ cluster. For larger clusters, prolate structures without any symmetry are observed for P₂₀, P₂₂, and P₂₅ clusters, while more compact structures with C₁ and C₂ symmetries are the best isomers for P₂₁ and P₂₄ clusters. P₂₄ structure is roughly made of three layers of double-pentagon P₈.

The most stable isomers of MP_n (M = Co, Ni, $n = 1-24$) clusters differ from that of the corresponding pure P_{n+1} from $n = 4$, illustrating the changes induced by the metal atom. The structural properties are expected to depend on the nature of the impurity. However, the most stable structures of CoP_n clusters are generally somewhat similar to those of NiP_n clusters for the smallest size ($n \leq 7$), and the metal atom is located on highly coordinated sites so that it forms a bonding with nearly all P atoms. For larger clusters, structures are more metal-dependent.

For CoP and NiP dimers, the calculated bond length is 2.116 Å and 2.154 Å, respectively, while the binding energy is 1.425 eV/atom and 1.571 eV/atom, much smaller than the value of 1.979 eV/atom obtained for P₂ dimer (Table 1). For CoP₂ and NiP₂, an isosceles triangle is found with the binding energy of 2.345 and 2.662 eV/atom, respectively. This latter is larger than that of their corresponding pure P₃ clusters. The Ni–P bond length of 2.156 Å is smaller than that of Co–P bond length (2.235 Å). In contrast to the tetrahedral triangular pyramid of P₄ clusters, the ground-state structure for the MP₃ clusters is a centered rhombus with C_{2v} symmetry and binding energies were 2.669 and 2.865 eV/atom for CoP₃ and NiP₃, respectively. Structures are somewhat similar for $n = 4-7$: a square-based pyramid with C_{4v} symmetry for CoP₄ and NiP₄ clusters.

TABLE 3 Symmetry group, binding energy per atom E_b (eV/atom), HOMO–LUMO gap ΔE (eV), total spin magnetic moments μ (μ_B), vertical electronic affinity (VEA) (eV), vertical ionization potential (VIP) (eV), chemical hardness η (eV) and average bond distance a_{P-P} (Å) and a_{P-Co} (Å) for the best isomers of CoP_n ($n = 1-24$) clusters.

Cluster CoP_n	Symmetry	E_b (eV/atom)	ΔE (eV)	μ (μ_B)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	a_{P-P} (Å)	a_{P-Co} (Å)
CoP ₁	C_∞	1.425	1.369	4.000	7.900	0.749	7.151	-	2.116
CoP ₂	C_{2v}	2.345	0.351	3.000	6.626	0.789	5.837	2.137	2.235
CoP ₃	C_{2v}	2.669	1.585	4.000	7.649	1.265	6.384	2.163	2.353
CoP ₄	C_{4v}	2.880	1.166	3.000	7.973	1.614	6.359	2.253	2.379
CoP ₅	C_{5v}	3.032	1.743	3.000	6.960	2.084	4.876	2.203	2.439
CoP ₆	C_{2v}	3.091	1.712	3.000	6.934	1.885	5.049	2.230	2.366
CoP ₇	C_s	3.249	1.322	2.000	7.422	1.791	5.631	2.272	2.409
CoP ₈	C_s	3.331	1.246	1.000	7.454	2.281	5.173	2.289	2.395
CoP ₉	C_1	3.279	1.373	2.000	7.213	1.910	5.303	2.297	2.508
CoP ₁₀	C_s	3.253	1.709	1.000	7.140	1.622	5.518	2.323	2.541
CoP ₁₁	C_s	3.322	1.449	2.000	7.125	1.709	5.416	2.294	2.460
CoP ₁₂	C_1	3.221	0.796	3.000	7.071	2.807	4.264	2.327	2.432
CoP ₁₃	C_1	3.290	1.164	2.000	6.950	2.345	4.605	2.270	2.485
CoP ₁₄	C_1	3.233	0.900	3.000	6.757	2.971	3.786	2.280	2.425
CoP ₁₅	C_1	3.294	1.089	2.000	6.826	2.558	4.268	2.442	2.371
CoP ₁₆	C_1	3.302	0.955	3.000	7.004	2.926	4.078	2.280	2.410
CoP ₁₇	C_1	3.262	1.186	2.000	7.063	2.679	4.384	2.350	2.359
CoP ₁₈	C_1	3.283	0.489	1.000	6.664	2.806	3.858	2.417	2.414
CoP ₁₉	C_s	3.323	0.878	2.000	6.652	2.782	3.870	2.372	2.362
CoP ₂₀	C_1	3.292	0.300	1.000	6.774	3.028	3.746	2.496	2.303
CoP ₂₁	C_1	3.317	0.810	2.000	6.381	2.595	3.786	2.479	2.330
CoP ₂₂	C_1	3.292	0.692	1.000	6.693	2.653	4.040	2.326	2.333
CoP ₂₃	C_1	3.280	0.578	0.000	6.806	2.802	4.004	2.393	2.326
CoP ₂₄	C_1	3.327	0.381	1.000	6.598	3.035	3.563	2.457	2.240

Pentagonal-based pyramid with C_{5v} symmetry for MP_5 and distorted hexagonal-based pyramid with C_{2v} symmetry for CoP_6 and C_2 symmetry for NiP_6 . The structure of MP_7 can be seen as a triangular MP_2 capping the pentagonal-based P_5 structure. For $n = 8$, Co links a triangle and a pentagon, while Ni links two squares, resulting in both cases in a structure where the metal atom occupies a central position. For the CoP_9 cluster, a distorted prolate-like structure with 3-4-3 layers without any symmetry is obtained as the best isomer. In contrast, a like-spherical cage without any core atoms is obtained for NiP_9 . Prolate-like structures where the M atom is located at the surface are obtained as the best isomers for CoP_{10} and NiP_{10} clusters. In the case of $n = 11$, near-like-spherical cages structures with C_s symmetry are obtained for CoP_{11} and NiP_{11} clusters.

In the case of MP_{12} clusters, the best isomer is metal-dependent: a prolate-like structure with C_1 symmetry for NiP_{12} , and a spherical cage-like structure without any core atom with C_1 symmetry for CoP_{12} . Different structures are also obtained in the case of MP_{13} for the two species both with C_1 symmetry. A more pronounced stretch is observed in CoP_{13} compared to NiP_{13} clusters. The same behavior in the MP_{12} clusters is observed in the MP_{14} clusters. The NiP_{14} cluster favors the prolate-like structure with C_s symmetry while CoP_{14} adopts the spherical cage-like structure without any core atoms and symmetry C_1 . Near spherical compact cage-like structures with C_1 symmetry is observed for the best isomers of CoP_{15} and NiP_{15} clusters. The doping M atom tends to move to the central position in the cage, with a more pronounced degree in the case of NiP_{15} clusters. Ni atom encapsulated at the center of the cage is found to be the best isomer of NiP_{16} with C_s symmetry, however, a like-prolate structure with Co atom located at the peripheral position with C_1 symmetry is obtained for the best isomer for CoP_{16} . In the case of MP_{17} and MP_{18} clusters, most stables isomers adopt cage-like structures with C_1 symmetry. The cage-like structure of NiP_n clusters is generally more compact and the Ni atom occupies a central position in the cage, contrarily to CoP_n clusters where the Co atom favors a peripheral position. In the case of MP_{19} clusters, we obtained a spherical cage-like structure with C_s symmetry for the two species. However, NiP_{19} presents a more compact structure since the Ni atom is closer to the central position. For $n = 20$, a cage-like structure with an M core atom at the center of the cage is observed as the best isomer of CoP_{20} and NiP_{20} . From $n = 21$ to 24, the MP_n clusters adopt a large-sized compact structure without symmetry (C_1) where the M atom is surrounded by phosphorus atoms. Ni and Co are generally bound to 6 P atoms.

TABLE 4 Symmetry group, binding energy per atom E_b (eV/atom), HOMO–LUMO gap ΔE (eV), total spin magnetic moments μ (μ_B), vertical electronic affinity (VEA) (eV), Vertical Ionization Potential (VIP) (eV), chemical hardness η (eV) and average bond distance a_{P-P} (Å) and a_{P-Ni} (Å) for the best isomers of NiP_n ($n = 1-24$) clusters.

Cluster NiP_n	Symmetry	E_b (eV/atom)	ΔE (eV)	μ (μ_B)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	a_{P-P} (Å)	a_{P-Ni} (Å)
NiP_1	C_∞	1.571	1.303	1.000	8.031	0.290	7.741	–	2.154
NiP_2	C_{2v}	2.662	0.874	0.000	7.628	0.053	4.593	2.071	2.156
NiP_3	C_{2v}	2.865	1.097	1.000	7.167	0.736	4.175	2.397	2.481
NiP_4	C_{4v}	2.893	2.226	0.000	7.558	2.003	5.555	2.254	2.322
NiP_5	C_{5v}	3.301	0.585	1.000	7.526	1.794	4.253	2.205	2.348
NiP_6	C_2	3.183	1.274	0.000	7.854	1.645	6.209	2.379	2.331
NiP_7	C_1	3.306	0.919	1.000	7.401	2.155	5.246	2.420	2.435
NiP_8	D_{4d}	3.354	2.045	0.000	8.094	1.554	6.540	2.544	2.361
NiP_9	C_1	3.341	0.837	1.000	7.258	2.496	4.762	2.328	2.340
NiP_{10}	C_s	3.322	1.579	0.000	7.396	1.527	5.869	2.424	2.282
NiP_{11}	C_s	3.346	0.569	1.000	7.404	2.783	4.621	2.289	3.374
NiP_{12}	C_1	3.326	1.084	0.000	7.445	2.280	5.165	2.257	2.319
NiP_{13}	C_1	3.271	0.829	1.000	7.033	2.819	4.214	2.324	2.304
NiP_{14}	C_s	3.326	1.491	0.000	7.240	1.924	5.316	2.374	2.361
NiP_{15}	C_1	3.329	0.397	1.000	6.654	2.623	4.032	2.469	2.362
NiP_{16}	C_s	3.337	1.472	0.000	7.127	2.068	5.059	2.336	2.385
NiP_{17}	C_1	3.340	1.140	1.000	6.756	2.347	4.409	2.337	2.313
NiP_{18}	C_1	3.298	0.441	0.000	6.842	3.063	3.779	2.396	2.346
NiP_{19}	C_s	3.353	0.658	1.000	6.975	3.005	3.970	2.262	2.294
NiP_{20}	C_2	3.300	0.961	0.000	6.807	2.366	4.441	2.530	2.482
NiP_{21}	C_1	3.283	0.573	1.000	6.450	3.031	3.419	2.410	2.353
NiP_{22}	C_1	3.365	1.410	0.000	6.959	2.148	4.811	2.461	2.282
NiP_{23}	C_1	3.296	0.748	1.000	6.522	2.946	3.576	2.489	2.404
NiP_{24}	C_1	3.323	0.937	0.000	6.703	2.403	4.300	2.471	2.312

3.2 | Electronic properties

The average binding energy per atom of P_{n+1} and MP_n clusters is calculated by using the following formulas:

$$E_b(P_{n+1}) = ((n+1)E(P) - E(P_{n+1})) / (n+1), \quad (1)$$

$$E_b(MP_n) = (nE(P) + E(M) - E(MP_n)) / (n+1), \quad (2)$$

where $E(P)$ and $E(M)$ are the total energy of free P and $M = Co, Ni$, respectively, $E(P_{n+1})$ and $E(MP_n)$ are the total energies of P_{n+1} and their corresponding MP_n clusters, respectively. The calculated binding energies for all clusters are reported in Tables 2–4 and their evolution relative to the cluster size is plotted in Figure 4A. As expected, the binding energy generally increases with the size, which means that the cluster can gain energy during the growth process. After an abrupt increase from size $n = 1$ to $n = 6$, a saturation plateau with an oscillating behavior is observed from $n = 7$ to $n = 24$. Pronounced peaks in the binding energies of MP_n clusters are observed at $n = 5, 8, 19$, and 22 for NiP_n and at $n = 8, 11$, and 19 for CoP_n implying that these clusters are more stable than the other neighboring clusters for each species. Except for very small ($n < 3$) clusters, the binding energies of doped MP_n clusters are much larger than those of corresponding pure P_{n+1} clusters. This proves that the doping $M = Co, Ni$ atom generally enhances the stability of phosphorus clusters. Also, NiP_n clusters are generally more stable than their corresponding CoP_n clusters. The result can be related to the structural properties of the two systems. Indeed, the doping Ni atom tends to favor endohedral positions in the P_n caging, particularly in the large-sized clusters, while the Co atom prefers the peripheral positions. The number of first neighbors, and then the chemical bonds, is larger with Ni. Tables 2–4 give the average a_{P-P} , a_{Co-P} , and a_{Ni-P} bond lengths in P_{n+1} , CoP_n , and NiP_n clusters, respectively. For NiP_6 and NiP_{12} , the Ni–P distances obtained in our works (2.331 and 2.319 Å) are a little larger than the values predicted in previous empirical modeling (2.17 and 2.08 Å) [31]. We observe that the average

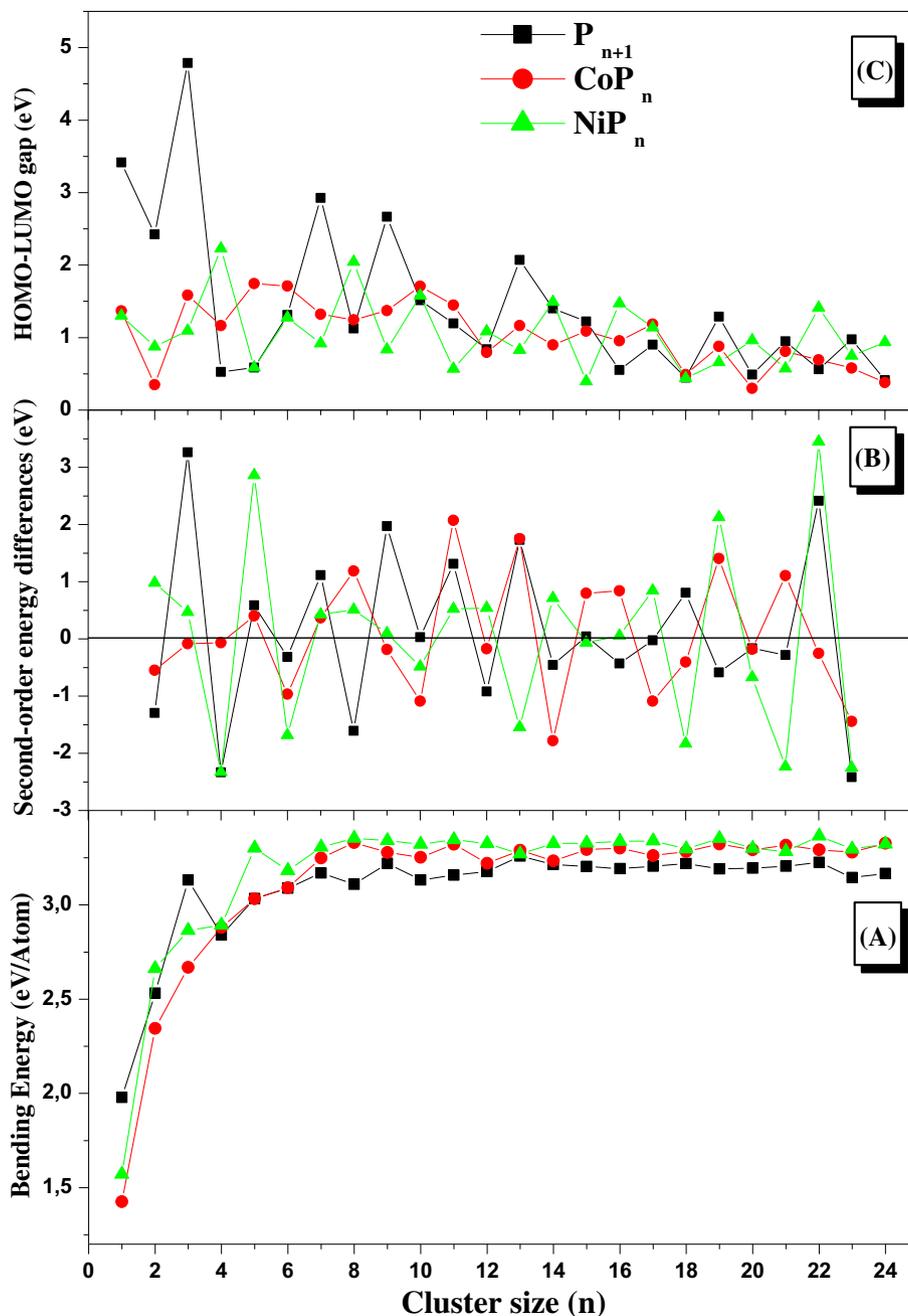


FIGURE 4 Size dependence of: (A) the binding energy, (B) the second-order energy difference, and (C) the HOMO-LUMO gap of P_{n+1} and MP_n ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) clusters.

bond distances $a_{\text{Ni-P}}$ in NiP_n are generally smaller than $a_{\text{Co-P}}$ bond distance in CoP_n clusters. The shorter distance between the Ni atom and their neighboring P atoms further strengthens the chemical bond.

In cluster physics, it is very well-known that the second-order energy difference ($\Delta_2 E$) is a sensitive quantity that can reflect the relative stability of the corresponding clusters. A high positive value of $\Delta_2 E$ indicates that the cluster is particularly stable and the loss of an atom requires high energy. It is defined as

$$\Delta_2 E(P_{n+1}) = E(P_{n+2}) + E(P_n) - 2E(P_{n+1}), \quad (3)$$

$$\Delta_2 E(MP_n) = E(MP_{n+1}) + E(MP_{n-1}) - 2E(MP_n), \quad (4)$$

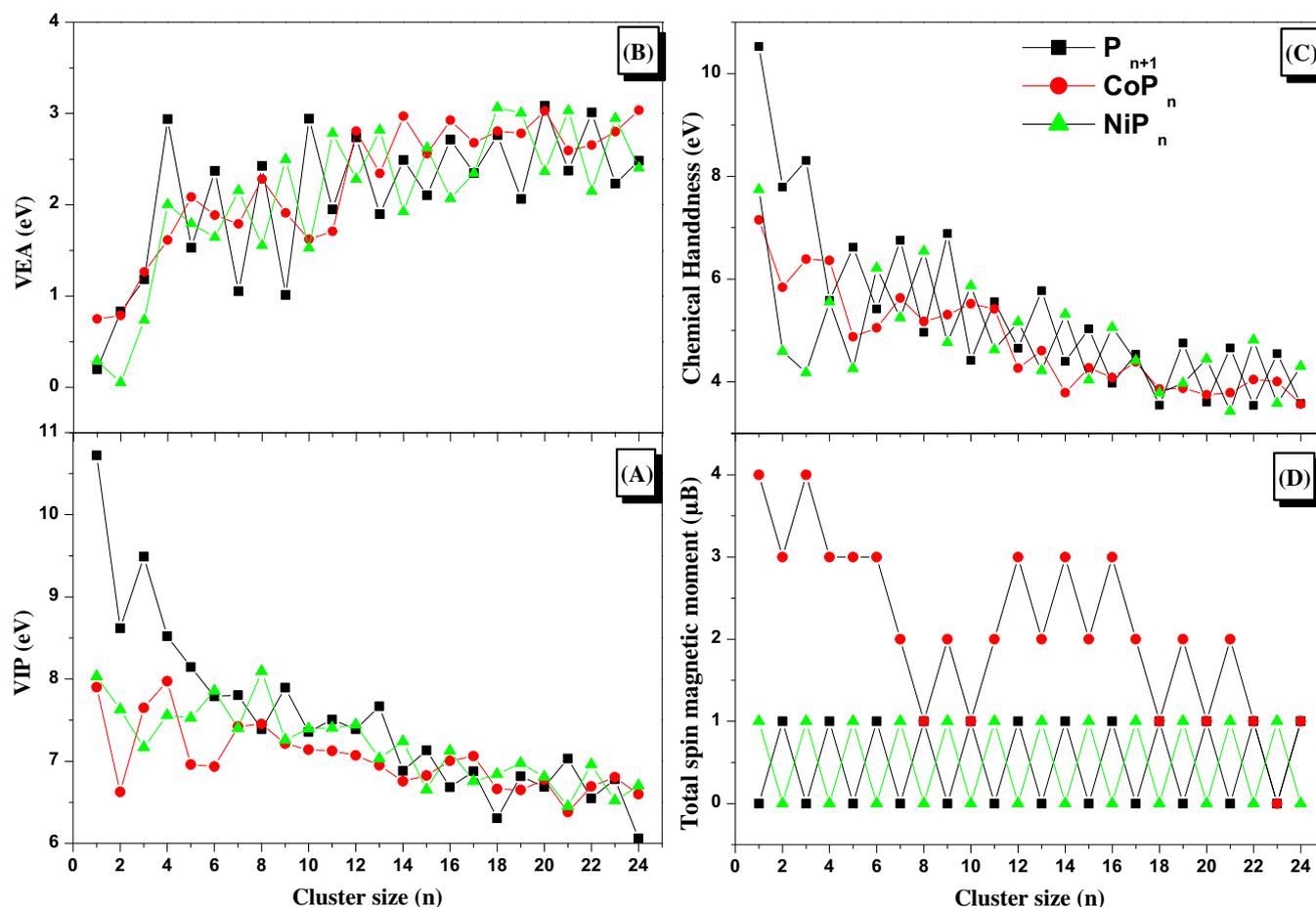


FIGURE 5 Size dependence of: (A) vertical ionization potential, (B) vertical electronic affinity, (C) chemical hardness, and (D) total spin magnetic moment of P_{n+1} and MP_n ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) clusters.

where E is the total energy of the relevant system. The size evolution of Δ_2E for the lowest energy structures of P_{n+1} and MP_n is shown in Figure 4B. The pronounced positive peaks of Δ_2E are observed at $n = 11, 13, 19,$ and 21 for CoP_n , and at $n = 5, 19,$ and 22 for NiP_n , which indicates that these clusters are more stable than the neighbors. These peaks correspond to the local maxima previously observed in the binding energies of MP_n clusters.

The HOMO–LUMO gap of the clusters is defined as the energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). It is often considered as a good indicator of electronic stability since a large gap can indicate that the cluster is few reactive and more stable. The HOMO–LUMO gaps are reported in Tables 2–4 and their size dependence is shown in Figure 4C. An oscillating behavior with some locally pronounced values is observed for all species. Locally pronounced peaks are observed at $n = 4, 8, 10, 14, 16,$ and 22 for NiP_n clusters and at $n = 5, 10, 17, 19,$ and 21 for CoP_n , indicating that these clusters are less reactive and chemically more stable. Moreover, the HOMO–LUMO gaps are generally smaller for the doped MP_n ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) clusters than that of the corresponding pure P_{n+1} cluster, which indicates that the doping metal atoms can increase the chemical activity of clusters. The very small gaps observed for NiP_{15} , CoP_2 , and CoP_{20} clusters indicate a strong metallic character.

The vertical ionization potential (VIP) and vertical electron affinities (VEA) are defined as following:

$$\text{VIP} = E^+ - E, \quad (5)$$

$$\text{VEA} = E - E^-, \quad (6)$$

where E , E^+ , and E^- are the total energy of the neutral, cationic, and anionic species, respectively. They are calculated using the geometry of the neutral cluster. Generally, the larger the value of VIP (or VEA), the more stable the cluster. Table S4, in Supplementary Materials,

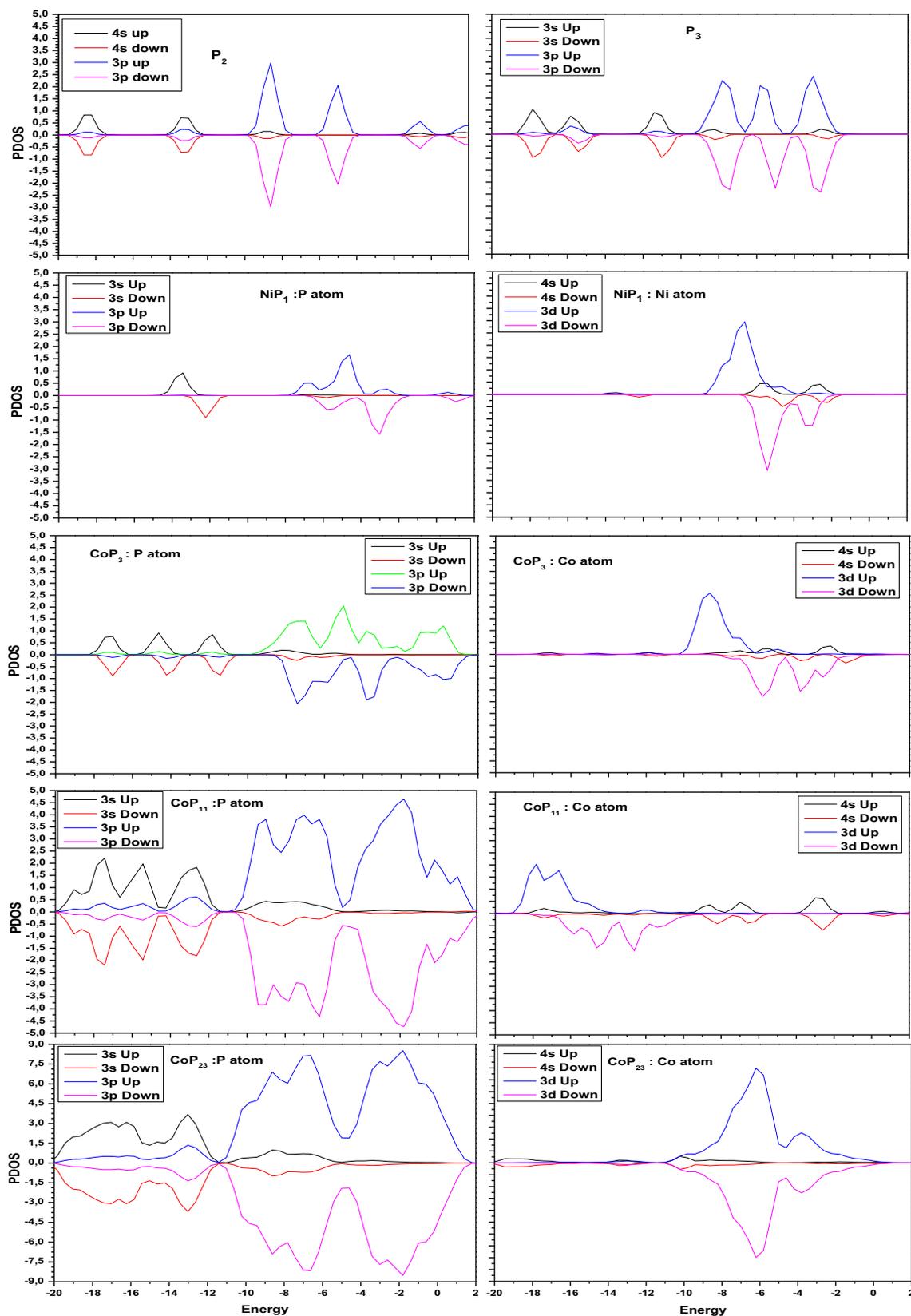


FIGURE 6 Partial densities of states (PDOS) for P_2 , P_3 , NiP, CoP_3 , CoP_{11} , and CoP_{23} clusters.

shows that the present calculated VIP for P_n clusters compares well to previous theoretical values and experimental ones (the latter being only available for P_2 , P_3 , and P_4). The size evolution of VIP and VEA of P_{n+1} and MP_n ($M = Co, Ni$) clusters are shown in Figure 5A, B, respectively. The VIP shows an oscillating behavior with a decreasing tendency for both MP_n clusters. Pronounced peaks are observed at

$n = 8, 14, 16, 19,$ and 22 for NiP_n and at $n = 4, 8, 17,$ and 23 for CoP_n . From Figure 5B, the VEA for each species increases with the cluster size, indicating that large clusters can more easily capture an extra electron. An oscillating behavior with a like odd-even alternation is observed, especially in the case of NiP_n clusters. The NiP_n clusters with an odd number of P atoms have relatively high VEA compared to those with an even number of P atoms.

The VIP and VEA are generally used to determine the chemical hardness (η) of the systems. It has been established that this parameter can characterize the relative stability of small clusters. According to the approach of the hardness of Parr and Pearson [44], the chemical hardness is defined by:

$$\eta = \text{VIP} - \text{VEA}. \quad (7)$$

The obtained η for P_{n+1} and MP_n clusters are listed in Tables 2-4 and their evolution as a function of the size (for the lowest-energy isomers) is shown in Figure 5C. The pronounced values of η are generally observed for the odd values of n for P_{n+1} and CoP_n and for the even value for NiP_n clusters indicating that these clusters are less reactive and more stable than their neighbors. The highest values of the chemical hardness are observed for $\text{NiP}_{1,6,8}$ and $\text{CoP}_{1,3,4,7}$.

3.3 | Magnetic properties

The magnetic properties of P_{n+1} and MP_n ($M = \text{Co}, \text{Ni}, n = 1-24$) clusters will be discussed according to the value of the total spin magnetic moment (TSMM) calculated for the lowest-energy structures. It has been defined as the difference between the total Mullikan charge populations in spin-up and spin-down electrons. The obtained total spin magnetic moment for all P_{n+1} and MP_n clusters are reported in Tables 2-4. Their evolution with the size is plotted in Figure 5D. The first important result is that an inverse odd-even behavior of TSMM was observed for P_{n+1} and NiP_n clusters. Indeed, the TSMM is zero μ_B for odd values of n in P_{n+1} and for even values of n for NiP_n clusters. The TSMM is one μ_B for even values of n in P_{n+1} and for odd values of n for NiP_n clusters. This result can be related directly to the odd number of valence electrons in P atom and the even number of valence electrons in Ni atom. Then, the TSMM value is 1 μ_B for an odd value of the total number of electrons or 0 for the even values.

For CoP_n clusters, the TSMM shows an oscillating behavior with decreasing tendency as the cluster size increases. The highest value of TSMM ($4\mu_B$) is observed for the very smallest clusters CoP and CoP_3 , the TSMM becomes 0 μ_B for the largest clusters such as CoP_{23} passing through intermediate values of 1, 2, and 3 μ_B for other values of size n . This result may be due to the geometrical effects of CoP_n clusters. The smallest values of TSMM, that is, 0 or 1 μ_B , are generally observed when the Co atom is located inside the cluster with a high number of coordination, and consequently, the magnetic moment of the Co atom is quenched. It is the case for $\text{CoP}_{18,20,22,23,24}$.

In order to understand the origin of the TSMM of different species, we report in Figure 6 the projected density states (PDOS) for the lowest-energy structures of some clusters corresponding to the different species and different values of TSMM. The Fermi level is shifted to zero position, the spin-up density is plotted as positive and the spin-down density is plotted as negative. As expected, the zero value of TSMM for P_2 , NiP_2 , and CoP_{23} , is associated with a symmetrical PDOS for up and down spin, respectively. This result may be due to orbital hybridizations and charge transfers between the atoms of the clusters. In the case of P_3 cluster, the TSMM of $1\mu_B$ is mainly due to the 3p orbitals of P atoms. However, for the diatomic NiP , the TSMM of $1\mu_B$ results from the contribution of the 3p orbital of P atoms and the 3d orbitals of Ni atom. In the case of CoP_3 and CoP_{11} clusters with TSMM of 4 μ_B and 2 μ_B , respectively, the most important contributions are due to 3d orbitals of Co atom.

4 | CONCLUSION

In this work, DFT calculations have been performed to study the structural, electronic and magnetic properties of P_{n+1} and MP_n ($M = \text{Co}, \text{Ni}; n = 1-24$) clusters. The doping M atom favors the peripheral position for small sizes ($n < 10$) and generally move to the endohedral position in the case of large-sized clusters, especially in the case of NiP_n clusters. The substitution of a phosphorus atom by Co or Ni enhances the stability of phosphorus clusters. The NiP_n clusters are generally more stable than the CoP_n clusters with the same size, which can be related to the structural properties of the two systems. The total spin magnetic moment depends on the size and composition of the clusters. When it is not zero, it is generally due to the 3p orbitals of P atom in pure P_{n+1} clusters, to the 3p orbital of P atom and the 3d orbital of Ni atom in NiP_n clusters, and mainly due to the 3d orbitals of Co atom in CoP_n clusters. We hope that this work might be useful for future experimental and theoretical studies on the formation and properties of metal-doped phosphorus clusters and assembled materials.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the open research fund of the “General Direction of Research and Technological Development DGRSDT” of the “Ministry of Higher Education and Scientific Research,” Algeria. F. Rabilloud thanks the GENCI-IDRIS (Grant A0090807662) center for generous allocation of computational time.

FUNDING INFORMATION

No funding was received for this manuscript.

CONFLICT OF INTEREST STATEMENT

The authors declare no conflicts of interest.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

The data that supports the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

ORCID

F. Rabilloud  <https://orcid.org/0000-0002-5011-3949>

REFERENCES

- [1] F. Calvo Ed., *Nanocoalloys: from fundamentals to emergent applications*, 2nd ed., Elsevier, 2020 ISBN: 9780128223888.
- [2] F. Aguilera-Granja, R. C. Longo, L. J. Gallego, A. Vega, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 184507.
- [3] F. Aguilera-Granja, J. L. F. Da, M. J. Silva, *Eur. J. Phys.* **2013**, D 67, 33.
- [4] F. Aguilera-Granja, J. Gallego, *J. Appl. Phys.* **2013**, 114, 54311.
- [5] C. Siouani, S. Mahtout, S. Safer, F. Rabilloud, *J. Phys. Chem A* **2017**, 121, 3540.
- [6] J. M. L'Hermite, F. Rabilloud, P. Labastie, F. Spiegelman, *Eur. Phys. J. D* **2001**, 16, 77.
- [7] C. Siouani, S. Mahtout, F. Rabilloud, *J. Mol. Model.* **2019**, 25, 113.
- [8] J. Donohue, *Mater. Sci.* **1974**, 7, 444 ISBN 0-471-21788-3.
- [9] X. Kong, L. Mu, M. Zhou, S. Yang, in *Fundamentals and Applications of Phosphorus Nanomaterials*. ACS Symposium Series, Vol. 1333 (Ed: H.-F. Ji), ACS Publications, Cambridge, USA. **2019**. <https://doi.org/10.1021/bk-2019-1333.ch005>
- [10] T. P. Martin, U. Näher, *Z. Phys. D* **1986**, 3, 211.
- [11] N. J. Brassington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, 11, 346.
- [12] R. O. Jones, G. Ganteför, S. Hunsicker, P. Pieperhoff, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9549.
- [13] X. Kong, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2013**, 29, 486.
- [14] L. Mu, S. Yang, X. Biao, H. Yin, X. Kong, *J. Mass Spectrom* **2015**, 50, 1352.
- [15] S. Yang, L. Mu, X. Kong, *Int. J. Mass Spectrom* **2016**, 399–400, 27.
- [16] D. Wang, C. Xiao, W. Xu, *J. Mol. Struct. Theochem.* **2006**, 759, 225.
- [17] L. Guo, H. Wu, Z. Jin, *J. Mol. Struct. Theochem.* **2005**, 677, 59.
- [18] R. O. Jones, D. Hohl, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 6710.
- [19] L. Guo, G. Ganteför, S. Hunsicker, *J. Mol. Struct. Theochem.* **2004**, 677, 59.
- [20] H. Yilmaz, *J. Mol. Struct. Theochem.* **1992**, 257, 285.
- [21] M. D. Chen, R. B. Huang, L. S. Zheng, Q. E. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 325, 22.
- [22] J. N. Feng, M. Cui, X. R. Huang, P. Otto, F. L. Gu, *J. Mol. Struct. Theochem.* **1998**, 425, 201.
- [23] M. D. Chen, Q. B. Chen, J. Liu, L. S. Zheng, Q. E. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 216.
- [24] T. Xue, J. Luo, S. Shen, F. Li, J. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 485, 26.
- [25] S. Mahtout, N. Amatousse, F. Rabilloud, *Comp. Theo. Chem. Rev.* **2017**, 1122, 16.
- [26] Y. Valadbeigi, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 645, 195.
- [27] X. Fu, Y.-E. Xie, Y.-P. Chena, *Comput. Mater. Sci.* **2018**, 144, 70.
- [28] L. Guo, H. Wu, Z. Jin, *J. Mol. Struct. Theochem.* **2004**, 680, 121.
- [29] T. Nakazawa, T. Igarashi, T. Tsuru, Y. Kaji, S. Jitsukawa, *J. Nucl. Mater.* **2011**, 417, 1090.
- [30] X. Kuang, X. Wang, G. Liu, *Physica B* **2010**, 405, 3328.
- [31] V. S. Stepanyuk, B. L. Grigorenko, A. Szasz, A. A. Katsnelson, L. M. Watson, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 176, 133.
- [32] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, 2745.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [34] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1991**, 43, 1993.
- [35] J.-G. Han, J. A. Morales, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396, 27.
- [36] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York **1979**. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2>
- [37] Q.-M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y.-C. Li, *Phys. Rev. A* **2006**, 358, 289.
- [38] R. Du, Y. Xu, Y. Sun, X. Wu, *J. Alloys Comp.* **2019**, 774, 677.
- [39] A. Kant, B. Strauss, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 3806.
- [40] M. D. Morse, G. P. Hansen, P. R. R. Langridge-Smith, L. S. Zheng, M. E. Geusic, D. L. Michalopoulos, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 5400.
- [41] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

- [42] P. Calaminici, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164317.
- [43] J. C. Pinegar, J. D. Langenberg, C. A. Arrington, E. M. Spain, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 666.
- [44] R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York **1989**; R.G Parr, R.G Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* *105* (1983) 7512–7516. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195092769.001.0001>

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section at the end of this article.

How to cite this article: M. A. Roumili, S. Mahtout, K. Baddari, M. Lasmi, F. Rabilloud, *Int. J. Quantum Chem.* **2023**, e27189. <https://doi.org/10.1002/qua.27189>



University M'Hamed Bougara of Boumerdes

2nd International Workshop on Magnetic Materials and Nanomaterials – MMN'2018

MMN' 2018



01-04 October 2018

01-04 October 2018

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that

M. A. Roumili

Has participated to our workshop and presented a poster contribution entitled:
**FIRST PRINCIPAL CALCULATIONS OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC
PROPERTIES OF NICKEL AND COBALT DOPED PHOSPHORUS CLUSTERS MPn FOR**

M=Ni; Co; (n = 1 - 24)

Co-authors : S. Mahtout, K. Baddari, M. Lasmi and F. Rabilloud

Chairman of Workshop
Dr. Abderrahim Guittoum





INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOMATERIALS AND RENEWABLE ENERGIES

University 20 Août 1955-Skikda

Faculty of Technology

15-17 October 2018 Skikda- Algeria



Certificate of participation

The scientific committee of ICNRE 2018 certifies that

Mohamed Akli ROUMILI

has participated and presented a communication entitled :

Structural, electronic and magnetic properties of Rhodium doped Phosphorus clusters RhP_n ($n = 1 - 15$) from first principle

Co-authors : S. MAHTOUT, K. BADDARIB, M. LASMI and F. RABILLOUD

The Conference Chairman

Dr. Rahima BOULECHFAR





Ferhat ABBAS SETIF 1 University

Faculty of Technology

Laboratory of Surfaces and Interfaces Studies of Solid Materials

Certificate of Attendance

ROUMILI Mohamed Akli

Attended the International Conference on Materials Science (ICMS2018)

Held at Ferhat ABBAS SETIF 1 University (ALGERIA), 12-14 September 2018

With a **POSTER** Presentation

Title: First principal calculations of properties of Cobalt doped Phosphorus clusters CoP_n ($n = 1 - 24$)

Conference Director

Co-authors: S. Mahtout, K. Baddari, F. Mahrouche and F. Rabilloud


Prof. Dr. Ahmed KHARMOUCHE
Conference Director



Abstract

The equilibrium geometries, electronic and magnetic properties of the P_{n+1} and MP_n clusters ($M = \text{Co, Ni, Rh and Ir; } n = 1-24$) were studied using the first approach of the functional theory of the density of principals in the generalized gradient approximation implemented in SIESTA simulator pack. Behaviors and stabilities of the growth model are examined from binding energies, second-order energy differences and HOMO-LUMO gaps. The dopant M atom favors the peripheral position for the small size ($n < 10$) and generally moves towards the endohedral position in the case of large clusters, in particular in the case of NiP_n clusters. Binding energies generally increase with increasing cluster size and the doping of M atoms helps to reinforce the stability of phosphorus, while Co-doped P_n atoms reveal low stability among all other clusters, then for Rh and Ni-doped phosphorus clusters, they exhibit high stability compared to the rest of the clusters. The approach of very small values for the largest clusters indicates their closure to the characteristic of a metallic state. The total spin magnetic moment of P_{n+1} , RhP_n , IrP_n and NiP_n showed inverse odd even behavior between the values of $0\mu\text{B}$ and $1\mu\text{B}$. However, they show oscillation behavior with a decreasing trend in the case of CoP_n clusters. Partial densities of states (PDOS) are calculated to understand the origin of the total spin magnetic moment for each case. The vertical electron affinity (VEA), vertical ionization potential (VIP), and chemical hardness (η) of MP_n aggregates are also reported and discussed.

Résumé

Les géométries d'équilibre, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters P_{n+1} et MP_n ($M = \text{Co, Ni, Rh et Ir; } n = 1-24$) ont été étudiées en utilisant la première approche de la théorie fonctionnelle de la densité des principaux dans l'approximation généralisée du gradient implémentée dans SIESTA pack de simulation. Les comportements et les stabilités du modèle de croissance sont examinés à partir des énergies de liaison, des différences d'énergie de second ordre et des écarts HOMO-LUMO. L'atome M dopant privilégie la position périphérique pour la petite taille ($n < 10$) et se déplace généralement vers la position endoédrique dans le cas des clusters de grande taille, notamment dans le cas des clusters NiP_n . Les énergies de liaison augmentent généralement avec l'augmentation de la taille des clusters et le dopage des atomes M contribuent à renforcer la stabilité des structures de phosphore, tandis que les atomes P_n dopés à l'Co révèlent une faible stabilité parmi tous les autres clusters, alors pour les amas de phosphore dopés au Rh et Ni, ils présentent une stabilité élevée par rapport au reste des amas. L'approche des très petites valeurs pour les plus grands amas indique leur fermeture à la caractéristique d'un état métallique. Le moment magnétique de spin total de P_{n+1} , RhP_n , IrP_n et NiP_n a montré un comportement impair pair inverse entre les valeurs de $0\mu\text{B}$ et $1\mu\text{B}$. Cependant, ils montrent un comportement d'oscillation avec une tendance décroissante dans le cas des clusters CoP_n . Les densités partielles d'états (PDOS) sont calculées pour comprendre l'origine du moment magnétique de spin total pour chaque cas. L'affinité électronique verticale (VEA), le potentiel d'ionisation verticale (VIP) et la dureté chimique (η) des agrégats MP_n sont également rapportés et discutés.

ملخص

تمت دراسة هندسة التوازن والخصائص الإلكترونية والمغناطيسية للمجموعات P_{n+1} و MP_n ($M = \text{Co, Ni, Rh, Ir; } n = 1-24$) باستخدام النهج الأول للنظرية الوظيفية لكثافة المبادئ في تقريب التدرج المعمم المطبق في حزمة محاكاة SIESTA. يتم فحص سلوك واستقرار نموذج النمو من خلال الطاقات الملزمة، واختلافات الطاقة من الدرجة الثانية، وفجوات HOMO-LUMO. تفضل ذرة المخدرة M الموضع المحيطي للحجم الصغير ($n < 10$) وتتحرك عمومًا نحو الموضع الداخلي في حالة التجمعات الكبيرة، لا سيما في حالة مجموعات NiP_n . تزداد طاقات الربط بشكل عام مع زيادة حجم الكتلة وتساعد منشطات ذرات M على تعزيز استقرار هياكل الفوسفور، في حين تكشف ذرات P_n المشابهة عن ثبات منخفض بين جميع المجموعات الأخرى، فإن مجموعات الفسفور Rh و Ni-doped تظهر ثباتًا عاليًا مقارنة ببقية المجموعات. مع تحسن واضح في حالة ذرة Ni مقارنة بالذرات الأخرى. يشير نهج القيم الصغيرة جدًا لأكبر المجموعات إلى إغلاقها لخاصية الحالة المعدنية. أظهرت اللحظة المغناطيسية الكلية للدوران P_{n+1} و IrP_n ، RhP_n ، و NiP_n سلوكًا زوجيًا فرديًا معكوسًا بين قيم $0 \mu\text{B}$ و $1 \mu\text{B}$. ومع ذلك، فإنها تظهر سلوكًا تنبذب مع اتجاه تنازلي في حالة مجموعات CoP_n . تُحسب الكثافات الجزئية للحالات (PDOS) لفهم أصل إجمالي عزم الدوران المغناطيسي لكل حالة. تم أيضًا الإبلاغ عن تقارب الإلكترون الرأسي (VEA) وإمكانية التأين الرأسي (VIP) والصلابة الكيميائية (η) لمجموعات MP_n .