

# THÈSE

Présentée par

**HAICHOOR Rachida**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES**

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Thème

**Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques des nanostructures de Titane dopées par des métaux de transition.**

Soutenue le : 15/12/2022

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr REZOUALI Karim	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
Mr MAHTOUT Sofiane	Professeur	Univ. de Bejaia	Rapporteur
Mr BENTABET Abdelouahab	Professeur	Univ. de BBA	Examineur
Mme BOUNAB Sabrina	MCA	Univ. deM'Sila	Examinatrice
Mr RADJAI Missoum	MCA	Univ. deMédéa	Examineur

Année Universitaire : 2021-2022

# Remerciements

---

## *Remerciements*

*Je tiens avant tout à remercier le Professeur Sofiane MAHATOUT qui m'a proposé ce sujet et m'a encadré durant cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et ma vive reconnaissance pour son suivi, ses conseils, son soutien constant et sa contribution à la réalisation de ce travail.*

*Je suis très honorée que le professeur REZOUALI Karim de l'université de Bejaia qui a accepté de présider le jury. Je lui exprime mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à nos résultats.*

*Je remercie également les professeurs A. BENTABET, M. RADJAI et S. BOUNAB des universités de Bordj Bou Arreridj, de Médéa et de M'Sila respectivement d'avoir accepté de juger mon travail en qualité d'examineurs.*

*Je témoigne toute ma reconnaissance à ma famille et mes proches pour leur soutien moral, en particulier à mon mari pour sa présence, son aide et sa patience avec moi le long de tout ce parcours.*

*Toute ma reconnaissance va aussi à ma collègue et amie Naima de l'université de Bouira et à tous ceux qui m'ont aidé à effectuer cette thèse.*

*Je termine par un grand merci plein d'amour et d'affection pour mes filles aux quelles, j'ai sans doute manqué d'attention et de disponibilité.*

# **Sommaire**

---

# Sommaire

## Introduction et motivation

1. Introduction .....	01
2. Clusters de métaux de transition .....	02
3. Aperçu sur les structures de Ti, Fe, Co et Ni .....	03
4. Références .....	06

## Chapitre 1 : Cadre théorique des calculs *ab initio*, Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1 . Introduction .....	07
1.2 . Equation de Schrödinger des états stationnaires.....	07
1.3 . Bases de la théorie .....	08
1.4 . Approximation de Thomas-Fermi .....	11
1.5 . Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) .....	12
1.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	12
1.5.2. Méthode de Kohn-Sham.....	14
1.6. Approximations de l'énergie d'échange-corrélation.....	15
1.6.1. Approximation de la densité locale .....	15
1.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	16
1.6.3. Fonctionnelle hybrides .....	18
1.7. Fonctions de base et pseudo-potentiels.....	18
1.7.1. Fonction d'ondes électronique .....	18
1.7.2 Fonction de base.....	19
1.7.2.1. Ondes planes .....	19
1.7.2.2. Les orbitales atomiques .....	20
1.7. 3. Les pseudopotentiels .....	22
1.7.3.1 Les pseudopotentiels à norme conservée .....	24
1.7.3.2. Le pseudopotential Troullier et Martins .....	26
1.8. Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> .....	26
1.8.1. Principe de la dynamique moléculaire.....	26
1.8.2. La dynamique moléculaire <i>ab initio</i> .....	27

---

1.9. Optimisation de la géométrie.....	28
1.9.1. La méthode « Steepest descent » .....	28
1.9.2. Méthode du gradient conjugué :.....	29
1.10. La méthode du recuit simulé.....	30
1.11. Références.....	32
<b>Chapitre 2 : implémentation de la méthode de calcul : le code SIESTA.....</b>	<b>35</b>
2.1. Introduction .....	35
2.2. Le code siesta.....	35
2.3. Détails de calcul .....	37
2.4. Références.....	38
<b>Chapitre3 : Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters</b>	
<b>de titane pur <math>Ti_{n+1}</math> et dopé <math>FeTi_n</math> .....</b>	<b>39</b>
3.1. Introduction.....	39
3.2. Etat de l’art et propriétés des clusters de titane .....	40
3.3. Résultats et discussion .....	41
3.3.1. DFT et petits agrégats .....	41
3.3.2. Propriétés structurales des clusters de Titane purs $Ti_{n+1}$ ( $n=1$ à $10$ ) .....	42
3.3.3. Propriétés structurales des clusters de Titane dopés par un atome de Fer $FeTi_n$ ( $n=1$ à $10$ ) .....	48
3.3.4 Propriétés électroniques.....	53
3.3.5 Les propriétés magnétiques.....	60
3.4 Références.....	68
<b>Chapitre 4 : Etude comparative des clusters <math>Ti_{n+1}</math>, <math>FeTi_n</math>, <math>CoTi_n</math> et <math>NiTi_n</math>.....</b>	<b>71</b>
4.1. Introduction.....	71
4.2. Résultats et discussion.....	72
4.2.1.Propriétés électroniques.....	72
4.2.2. Propriétés magnétiques.....	76
4.3. Références.....	77
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>78</b>

# Liste des figures

## Liste des figures :

<b>Figure 1.1</b> : Graphique illustratif de pseudisation (lignes discontinues) d'une fonction d'onde réelle (all <i>electron</i> : lignes continues) et du potentiel associé.....	23
<b>Figure 1.2</b> : Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie.....	29
<b>Figure 3.1</b> : Structures de plus basse énergie des clusters de titane $Ti_{n+1}$ ( $n=1-10$ ) et leurs isomères.....	46
<b>Figure 3.2</b> : Structures de plus basse énergie des clusters de $FeTi_n$ ( $n=1-10$ ) et leurs isomères .....	51
<b>Figure 3.3</b> : Evolution de l'énergie de cohésion par atome des clusters $Ti_{n+1}$ et $FeTi_n$ ( $n=1-10$ ) en fonction de leurs taille $n+1$ .....	54
<b>Figure 3.4</b> : Evolution de la différence d'énergie d'ordre 2 ( $\Delta_2E$ ) par atome des clusters $Ti_{n+1}$ et $FeTi_n$ ( $n=1-10$ ) en fonction de leurs taille $n+1$ .....	55
<b>Figure 3.5</b> : Evolution du Gap HOMO-LUMO des clusters $Ti_{n+1}$ et $FeTi_n$ ( $n=1-10$ ) en fonction de la taille $n$ .....	56
<b>Figure 3.6</b> : Evolution du potentiel d'ionisation vertical (VIP) en fonction de la taille $n$ des clusters $Ti_{n+1}$ et $FeTi_n$ ( $n=1-10$ ) .....	58
<b>Figure 3.7</b> : Evolution de l'affinité électronique (VEA) en fonction de la taille $n$ des clusters $Ti_{n+1}$ et $FeTi_n$ ( $n=1-10$ ).....	58
<b>Figure 3.8</b> : Evolution de la dureté chimique ( $\eta$ ) en fonction de la taille $n$ des clusters $Ti_{n+1}$ et $FeTi_n$ ( $n=1-10$ ).....	59
<b>Figure 3.9</b> : Evolution du moment magnétique atomique moyen de spin (SMM) en fonction de la taille $n$ des clusters $Ti_{n+1}$ et $FeTi_n$ ( $n=1-10$ ).....	61
<b>Figure 3.10</b> : Distances interatomiques moyennes $a_0$ (Ti-Ti) et $a_0$ (Fe-Ti) en fonction de la taille des clusters pour $Ti_{n+1}$ et $FeTi_n$ ( $n=1-10$ ).....	62
<b>Figure 3.11</b> : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster $Ti_3$ .....	63
<b>Figure 3.12</b> : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster $Ti_6$ .....	64
<b>Figure 3.13</b> : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster $FeTi$ .....	65
<b>Figure 3.14</b> : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster $FeTi_2$ .....	66
<b>Figure 3.15</b> : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster $FeTi_2$ .....	67
<b>Figure 4.1</b> : Evolution de l'énergie de cohésion par atome des clusters $Ti_{n+1}$ , $FeTi_n$ , $CoTi_n$ et $NiTi_n$ ( $n=1-10$ ) en fonction de leurs taille $n+1$ .....	73
<b>Figure 4.2</b> : Evolution de la différence d'énergie d'ordre 2 ( $\Delta_2E$ ) par atome des clusters $Ti_{n+1}$ , $FeTi_n$ , $CoTi_n$ et $NiTi_n$ ( $n=1-10$ ) en fonction de leurs taille $n+1$ .....	74
<b>Figure 4.3</b> : Evolution du Gap HOMO-LUMO des clusters $Ti_{n+1}$ , $FeTi_n$ , $CoTi_n$ et $NiTi_n$ ( $n=1-10$ ) en fonction de leurs taille $n+1$ .....	75
<b>Figure 4.4</b> : Evolution du moment magnétique atomique moyen de spin (SMM) en fonction de la taille $n$ des clusters $Ti_{n+1}$ , $FeTi_n$ , $CoTi_n$ et $NiTi_n$ ( $n=1-10$ ).....	76

# Liste des tableaux

---

**Liste des tableaux :**

**Tableau 3.1 :** Comparaison de nos résultats pour la longueur de liaison des dimers  $Ti_2$  et  $Fe_2$  avec les valeurs expérimentales et théoriques précédentes.....43

**Tableau 3.2 :** groupes ponctuels , énergies de cohésion  $E_b$  par atome (eV/atome), *HOMO-LUMO* gap  $E_g$  (eV), distances interatomiques  $a_0(\text{Å})$ , potentiel d'ionisation vertical  $IP$  (eV), Affinité électronique  $EA$  (eV), dureté chimique  $\eta$  (eV) et le moment magnétique  $\mu$  ( $\mu_B$ /atome ) des structures les plus stables des clusters de titane pur  $Ti_{n+1}$ (  $n = 1-10$ ).....47

**Tableau 3.3 :** groupes ponctuels , énergies de cohésion  $E_b$  par atome (eV/atome), *HOMO-LUMO* gap  $E_g$  (eV), distances interatomiques  $a_0(\text{Å})$ , potentiel d'ionisation vertical  $IP$  (eV), Affinité électronique  $EA$  (eV), dureté chimique  $\eta$  (eV) et le moment magnétique  $\mu$  ( $\mu_B$ /atome ) des structures les plus stables des clusters  $FeTi_n$ ( $n = 1-10$ ).....52

# **Introduction générale et motivation**

## **Introduction générale et motivation**

### **1. Introduction :**

La forte demande actuelle dans les domaines de la « nouvelle technologie » a incité les chercheurs à explorer des approches innovantes pour l'élaboration des matériaux multifonctionnels. A l'échelle nanométrique, les propriétés physiques (optiques, électroniques, magnétiques...) des particules sont uniques. Elles sont largement dépendantes des effets quantiques liés à leur taille réduite. Récemment, des différences entre les propriétés magnétiques et électroniques d'un matériau massif et d'un nanomatériau montrent que la réduction de la taille implique de profondes modifications de ces propriétés. Ainsi, en contrôlant la taille, la forme, la composition et la structure des nanoparticules, on arrive à contrôler les caractéristiques du matériau ce qui présente un intérêt considérable pour de nombreuses applications.

L'intention particulière portée à ces systèmes de faible dimensionnalité ne cesse de croître où des recherches sur leurs propriétés physiques et/ou chimiques et une forte augmentation de leurs financements ont été enregistrées.

Les nanomatériaux sont des matériaux composés de nanostructures ou agrégats, en anglais «clusters», dont la taille peut aller de quelques atomes à quelques milliers d'atomes. Ces particules n'ont plus les propriétés des atomes et pas encore celles des solides massifs. En effet, les clusters forment des édifices complexes où l'état intermédiaire entre le matériau massif et la molécule. Ils possèdent des propriétés très variées (structurales, électroniques, magnétiques, optiques, catalytiques...). Leur origine est directement liée à la nature des atomes composant le cluster (métalliques, non-métalliques, chalcogènes, halogènes ...), au type de liaison entre les atomes, à l'effet de dimensionnalité (effet de taille) et l'effet de surface [1]. L'effet de dimensionnalité, ou confinement, est dû au petit volume de matière considéré, c'est-à-dire à la taille finie de l'objet. L'effet de surface est lié à la forte proportion des atomes de surface, elle peut atteindre 50% par exemple pour des particules de 3 nm de diamètre. Alors que dans un matériau massif, cette proportion est négligeable. Les propriétés des nanomatériaux sont, par conséquent, modifiées par rapport à celles des matériaux classiques. Il en résulte une réactivité extrêmement élevée ainsi qu'une énergie de surface considérable capable de stabiliser des structures cristallines inhabituelles aux conditions normales de température et de pression [2-3].

Les clusters purs ou composés ont reçu beaucoup d'attention et ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Les clusters binaires composés de métaux de transition ont des applications potentielles dans de nombreux domaines tels que la catalyse [4] homogène et hétérogène ou la chimie du solide, la chimie/ la physique des matériaux [5]. Certaines questions fondamentales concernant ces systèmes restent cependant en grande partie sans réponse, en particulier lorsque les clusters sont produits à l'état libre. L'un des défis le plus important dans ce contexte est la détermination directe de la structure géométrique à partir de l'expérience. La compréhension et la maîtrise des propriétés de ces composés (à une échelle toujours plus petite) constituent un objectif de recherche universel et fondamental dont le but est l'obtention d'un matériau aux propriétés contrôlées. Leurs synthèse et caractérisations structurales, morphologiques et chimiques sont par conséquent une étape nécessaire à la compréhension de ces phénomènes. D'un point de vue expérimental, les techniques de caractérisation les plus utilisées pour déterminer la taille des cristallites nanométriques sont la diffraction des rayons X et la microscopie électronique qui sont souvent privilégiées. Cependant ces méthodes atteignent leurs limites pour des cristallites dont la taille est inférieure à 10 nanomètres. Une autre étant la spectroscopie Raman, sensible aux ordres à courtes distances qui permet de caractériser des poudres de tailles de grains de l'ordre de 10 nm voire moins. Toutefois, la situation reste encore plus complexe pour les métaux de transition à cause de leurs orbitales d caractérisées par une forte densité d'états.

Cependant, les chercheurs ont besoin d'augmenter leur capacité à traiter beaucoup d'informations simultanément et rapidement et accéder aux propriétés difficilement mesurables. Il est donc indispensable de concevoir de nouvelles méthodes de calcul, des méthodes théoriques de simulation numériques puissantes dites de premiers principes ou *ab initio*. L'étude théorique des petits clusters permet d'interpréter et de comprendre les résultats expérimentaux existants, d'étudier des propriétés utiles à connaître qui sont difficilement accessibles à l'expérience et permet aussi de simuler de nouveaux matériaux et prédire leurs propriétés (géométriques, magnétiques, optique, ...). La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

## **2. Clusters de métaux de transition :**

Ces dernières années, les composés à base de métaux de transition sont l'objet de recherches expérimentales et théoriques intensives. Leurs structures et leurs propriétés ont été

fortement étudiés au cours des deux dernières décennies [6,7] vue leurs impacts et utilisations dans de nombreux domaines et applications tels que la catalyse, la microélectronique et la nanotechnologie. Il est d'une importance fondamentale d'étudier les structures et les propriétés des clusters de métaux de transition et d'illustrer l'évolution du comportement atomique et moléculaire vers le comportement massif (*bulk*) avec l'augmentation de leurs tailles. En raison de l'existence d'électrons d, les propriétés physiques et chimiques des clusters de métaux de transition présentent des variations remarquables en fonction de la taille qui ne peuvent être expliquées que par la couche ouverte (coquille ouverte) 4s 3d [8,9] sachant que la plupart des clusters/ molécules stables respectent ce que les anglo-saxons nomment *the closed-shell principle*, que l'on peut traduire par « principe de la couche fermée » des électrons de valence [10]. Selon ce principe, une molécule est (en général) stable lorsque l'écart énergétique entre la HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) et la LUMO (*Low Unoccupied Molecular Orbital*) est grand, point détaillé au chapitre 4. Une autre propriété physique particulière pour les clusters métalliques ainsi les clusters de métaux de transition qui est l'effet quantique de couches (connues sous le nom de nombres magiques), elle apparaît aussi bien dans les spectres de masse que dans les mesures de propriétés électroniques. Ce phénomène découvert en 1984 par Knight et al. [11] dans le spectre de masse des petits clusters de sodium (nombres magiques 8, 20, 40, 58...) puis retrouvé par la suite pour d'autres métaux.

Les clusters de métaux de transition bimétalliques ont également attiré une attention considérable au cours des dernières années en raison de leurs nouvelles propriétés thermiques, optiques et magnétiques et en raison de leurs activités catalytiques [12,13]. L'interaction entre les deux composants dans les clusters bimétalliques introduit une influence significative sur les atomes voisins et conduit aux propriétés uniques du nano-alliage. Le dopage par quelques atomes d'un cluster donné peut entraîner des réarrangements structuraux importants. Les perturbations associées à ce dopage constituent un sujet de recherche largement abordé.

### **3. Aperçu sur les structures de Ti, Fe, Co et Ni :**

Dans ce modeste travail, nous nous sommes intéressés à cette catégorie de clusters où une étude théorique systématique des clusters de titane  $Ti_n$  pur et des clusters de titane dopés par d'autres métaux de transition qui sont le fer, le cobalt et le nickel a été menée. Notre motivation revient à explorer la possibilité d'améliorer la stabilité de nos clusters  $Ti_{n+1}$  par dopage d'un atome de Fe en calculant et comparant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces clusters aux clusters  $FeTi_n$  en fonction de la taille ( $n+1 = 1 \text{ à } 11$ ) et faire aussi une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.

Une autre motivation aussi consiste à comparer nos clusters purs  $Ti_n$  et mixtes  $FeTi_n$  aux clusters  $Ti_n$  dopés par d'autres métaux de transition qui sont le cobalt Co et le nickel Ni classés juste après le fer Fe dans le tableau périodique.

Ces métaux de transition se caractérisent par une grande énergie de cohésion et la présence des états « d ». Quand on examine la configuration électronique de ces éléments, on remarque que les états « (n) s » commencent à être occupés avant que les états « (n-1) d » ne se saturent : le titane  ${}_{22}Ti$  ( $4s^2 3d^2$ ), le fer  ${}_{26}Fe$  ( $4s^2 3d^6$ ), le cobalt  ${}_{27}Co$  ( $4s^2 3d^7$ ), le nickel  ${}_{28}Ni$  ( $4s^2 3d^8$ ). Les électrons 1s, 2s et 2p sont les électrons de cœur très profonds en énergie et localisés très près du noyau. Les électrons 3d et 4s sont les électrons de valence, les plus hauts en énergie et beaucoup plus délocalisés.

A l'état massif, Ti adopte la phase  $\alpha$  qui est la plus stable à température et pression ambiantes et possède une structure *hcp* de groupe spatial  $P6_3/mmc$  ( $a = 2.95 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1,586$ ) [14]. La phase  $\alpha$  reste stable jusqu'à la température de transformation ou température de transition  $\alpha \leftrightarrow \beta$  ( $882^\circ\text{C}$ ). La phase  $\beta$  ( $bcc, Im\bar{3}m$ ) est de structure cubique centrée. Il se présente aussi sous d'autres phases telle que la phase  $\omega$  (*hexagonale,  $P6/mmm$* ), et les phases  $\gamma$  [15] et  $\delta$  [16] (les deux de structures orthorhombiques,  *$Cmcm$* ) [17]. Le fer Fe possède une structure cubique centrée *cc* ( $a=2.87 \text{ \AA}$ ) [14]. Pour le cobalt Co, la phase la plus stable est la phase hexagonale compacte *hcp* ( $P6_3/mmc$ ,  $a = 2.51 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1.62$ ) [14], avec au-delà de ( $420^\circ\text{C}$ ) une transition de phase vers la phase *cfc* (cubique à face centrée ( $a= \text{ \AA}$ )) se produit. Le nickel massif présente une structure cubique à face centrée *cfc* ( $a= 3,52 \text{ \AA}$  [14,18], mais possède une autre phase hexagonale qui apparaît après chauffage au-delà de  $220^\circ\text{C}$ . Le titane est un élément non magnétique alors que le fer, le cobalt et le nickel sont ferromagnétiques à l'état massif.

Dans le cadre de cette thèse nous allons étudier théoriquement ces clusters mentionnés ci-dessus par le biais des calculs *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT en utilisant le code SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*) [19] basé sur la méthode des pseudo-potentiels. L'interaction d'échange et corrélation est traitée dans l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22]. Sachant que le calcul des propriétés des clusters repose en premier lieu sur la détermination préalable des structures géométriques fondamentales.

Notre travail est organisé de la manière suivante : nous avons commencé par une introduction où des généralités sur les nanomatériaux et les clusters en particulier ceux des métaux de transitions ont été discutés et un aperçu sur les structures utilisées a été donné.

Au chapitre 1 nous donnons une description de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), théorie sur laquelle sont basés tous nos calculs, implémentée dans le code de calcul SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*) qui permet aussi une optimisation des structures par dynamique moléculaire. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations, un rappel sur ces approximations a été donné au début du chapitre.

Le chapitre 2, traite la méthode de travail et les paramètres de la simulation utilisés dans notre étude.

Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à la présentation et la discussion de nos résultats obtenus. Dans le chapitre 3 nous présentons les différentes structures obtenues dans le cas du titane pur et dans le titane dopé par un atome de fer ainsi que leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques suivie d'une étude comparative entre leurs propriétés. Dans le chapitre 4, les effets du dopage du titane par deux autres métaux de transition qui sont le cobalt et le nickel ont été discutés avec une étude comparative globale. On termine le manuscrit par une conclusion qui récapitule les points essentiels de notre travail.

#### 4. Références :

- [1] Perriat P (1997), “Solides granulaires à l’échelle nanométrique,” Habilitation à diriger des recherches/Université de Bourgogne
- [2] Traylor J G, Smith H G, Nicklow R M, and Wilkinson M K (1971) , Physical Review B 3(10), 3457
- [3] Pighini C (2006) Thèse : Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée. Université de Bourgogne.
- [4] Johnson B F G, Raynor S A, Brown and al (2002) J. Mol. Catal. Chem. 2002, 182–183, 89–97
- [5] Hermans S, Khimyak T, Raja R et al (2003), Elsevier, Volume 145, pp. 181–184.
- [6] Haberland H (Ed.) (1995) Clusters of Atoms and Molecules I, Springer, Berlin.
- [7] Sattler K D, (2010) Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes, CRC Press, 2010. Verkhovtsev Characterization
- [8] Medina J, De Coss R, Tapia A, Canto G (2010) . Eur Phys B 76:427–433.
- [9] Zhao J, Qiu Q, Wang B, Wang B, Wang J, Wang G (2001) Solid State Com 118:157–161. 10. 1016
- [10] Camille Latouche (2013) thèse Étude théorique de complexes inorganiques et de clusters métalliques de taille nanométrique : interprétation de leurs structures et de leurs propriétés, Université de Rennes1.
- [11] Knight W D, Clemenger K, W.A. de Heer WA et al. (1984) Rev. Lett. 52 : 2141 ; 53(E) 510.
- [12] Alonso J A (2005) Bimetallic Clusters, Structure and Properties of Atomic Nanoclusters, Imperial College Press, London
- [13] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L (2008) Chem. Rev. 108: 845910.
- [14] Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics, 8 edition. University of California, Berkeley
- [15] Vohra Y G and Spencer P T (2001) Phys. Rev. Lett. 86, 3068.
- [16] Akahama Y, Kawamura H, and Le Bihan T (2001) Phys. Rev.Lett. 87, 275503
- [17] Ferrari A, Schröder M, Lysogorskiy Y et al (2019) Cond-mat. mtrl-sci.
- [18] Alloul H, physique des électrons dans les solides tome I, éditions de l’école polytechnique (2007)
- [19] Soler JM, Artacho E, Gale JD, Garcia A, Junquera J, Ordejon P, Sanchez-Portal D (2002). J Phys Cond Matt 14:2745–2766
- [20] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) . Phys Rev Lett 77:3865–3868

# **Chapitre 1**

## **Cadre théorique des calculs**

*ab initio*, Théorie de la

**fonctionnelle de la densité**

## Chapitre 1 : Cadre théorique des calculs *ab initio*, Théorie de la fonctionnelle de la densité.

### 1.1. Introduction :

La simulation à l'échelle atomique fondée sur les méthodes premiers principes dites *ab initio* est indispensable pour comprendre les propriétés des nanomatériaux et pour accéder aux propriétés difficilement mesurables et permettent de déterminer, en théorie, la structure électronique exacte des systèmes, à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger [1]. Néanmoins, vu la complexité de cette équation, le recours à des approximations est imposé. Le cheminement de ces approches conduit à la formulation et la mise en œuvre de *la théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT) introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [2], Kohn et Sham [3]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998.

### 1.2. Equation de Schrödinger des états stationnaires :

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger [1] des états stationnaires :

$$H\Psi(\{r_i\}, \{R_N\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_N\}) \quad (1.1)$$

Où  $H$  l'opérateur hamiltonien du système,  $\Psi$  la fonction d'onde à plusieurs particules décrivant l'état du système ( $r_i$  le vecteur position de l'électron  $i$  et  $R_N$  celui du noyau  $N$ ) et  $E$  son énergie totale (l'état de plus basse énergie).

L'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{ext}(r, R) \quad (1.2)$$

Avec  $T_e$  et  $T_N$  les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux,  $V_{ee}$  et  $V_{NN}$  les potentiels d'interaction entre électrons et entre noyaux,  $V_{ext}$  le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les noyaux. Ces quantités s'écrivent :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 \quad (1.3) \qquad T_N(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_N \nabla_{R_N}^2 \quad (1.4)$$

$$V_{ee}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.5) \qquad V_{NN}(R) = \frac{1}{2} \sum_{N \neq \tilde{N}} \frac{Z_N Z_{\tilde{N}} e^2}{|R_N - R_{\tilde{N}}|} \quad (1.6)$$

$$V_{ext}(r, R) = -\sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_N|} \quad (1.7)$$

Tel que  $\hbar = h/2\pi$  et  $h$  est la constante de Planck,  $m_e$  la masse de l'électron,  $M_N$  la masse du noyau  $N$  et  $Z_N$  sa charge.

Déterminer la structure électronique du système se réduit donc à résoudre l'équation (1.1) ; où l'introduction d'approximations fondamentales est indispensable ; la complexité de cette dernière (système à  $N$  ( $N_e + N_N$ ) corps en interaction) que nous exposerons brièvement.

### 1.3. Bases de la théorie :

En 1927, Born et Oppenheimer [4] découplent le mouvement des électrons de celui des noyaux, en se basant sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons. Par conséquent les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux, donc on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. Dans cette approximation dite de Born - Oppenheimer qualifiée d'adiabatique, la fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_N\}) = \Psi_{R_N}(\{r_i\}) \cdot \phi(\{R_N\}) \quad (1.8)$$

Où  $\phi(\{R_N\})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\Psi_{R_N}(\{r_i\})$  est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $R_N$  des noyaux figés. Malgré la réduction des degrés de liberté des noyaux et des électrons ( $T_N=0$ ,  $V_{NN}=C^{ste}$ ,  $V_{ext}=C^{st}$  et l'hamiltonien du système devient  $H=H_e+V_{NN}$  avec  $H_e=T_e+V_{ee}+V_{ext}$ ) cette approximation reste insuffisante pour la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la persistance de la difficulté de description des interactions électron-électron. D'où viennent les tentatives de ramener le problème à plusieurs électrons dit problème à  $N$  corps à celui d'un électron dans un champ moyen dû aux autres électrons.

L'approche de Hartree [5] fut la première tentative à contourner ce problème ; en effet en 1928 Hartree considère les électrons comme indépendants, chacun deux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux (hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des corrélations) et exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit (nous avons omis volontairement la dépendance paramétrique  $R_N$  sur les coordonnées nucléaires) :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (1.9)$$

Les équations de Schrödinger mono-électronique dans cette approche s'écrivent :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i)\right)\Psi_i(r_i) = E_i\Psi_i(r_i) \quad (1.10)$$

$V_{eff}$  est le potentiel que subit l'électron dit effectif, il tient compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (1.11)$$

et de l'action des autres électrons représentés par une densité de charge moyenne  $\rho(r)$ , on outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(r)$  appelé potentiel de Hartree et exprimé par :

$$V_H = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (1.12)$$

Où 
$$\rho(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.13)$$

Donc le potentiel effectif est donné par cette expression :

$$V_{eff}(r) = V_N(r) + V_H(r) \quad (1.14)$$

La relation «densité –potentiel» est donnée par l'équation de poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0 \quad (1.15)$$

Où  $V_H$  est le potentiel de Hartree en  $r$  et  $\rho(r)$  est la densité électronique ;  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide.

On voit bien que la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendants d'où la solution auto-cohérente (self – consistant) au problème.

Le système électronique dans cette approximation est incomplètement décrit, en effet, en 1930 Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree (1.9) viole le principe d'exclusion

de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à la permutation (échange) de deux électrons quelconques. L'approximation de Hartree-Fock (AHF) [6-8] règle ce problème en remplaçant la fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  de Hartree par le déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_N(1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_1(N) & \Psi_2(N) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

La substitution dans l'équation de Schrödinger donne :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_N(r) + V_H(r)\right)\Psi_i(r) - \sum_j \left[ \int \frac{d^3r'}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \right] \Psi_j(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (1.17)$$

Un potentiel non local rendant compte de l'échange (dernier terme avant le signe moins) est ajouté au potentiel de Hartree. On peut dès lors considérer un électron comme une particule entourée de zone d'exclusion ou trou de Fermi, pour les électrons de même spin, le potentiel d'échange en étant la manifestation énergétique. En principe, cette approximation pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte de corrélation entre électrons de spin antiparallèles. L'énergie du système calculée dans l'approximation de Hartree-Fock ne coïncide pas avec l'énergie réelle, en effet l'absence autour de chaque électron, d'une zone d'exclusion pour les électrons de spin contraire, ou trou de Coulomb, entraîne une surestimation des répulsions inter-électroniques. La manifestation énergétique du trou de Coulomb est appelée énergie de corrélation. Il faut donc considérer un électron comme une particule entourée d'une zone d'échange et de corrélation tel que :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (1.18)$$

$E_{HF}$  étant toujours supérieur à l'énergie exact,  $E_{corr}$  est une quantité négative. Intuitivement, le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange puisque la règle d'exclusion de Pauli est déjà obéie mais on parlera d'un même trou d'échange-corrélation.

Revenant un peu plus haut, en exposant que l'approximation de Hartree rend compte d'un système sans échange ni corrélations, et en posant un terme qu'on nommera « terme d'échange et corrélation  $E_{XC}$  », on peut donner l'énergie totale  $E_{exacte}$  égale à :

$$E_{exacte} = E_{Hartree} + E_{XC} \quad (1.19)$$

Outre l'approximation de Hartree-Fock, il existe aussi les méthodes dites « post Hartree-Fock » : à « référence unique » basées sur un seul déterminant (déterminant de Slater obtenu en Hartree-Fock) conçue pour les systèmes dont l'état fondamental est proche de l'équilibre (on

peut citer : la théorie de la perturbation Møller-Plesset (MP), méthodes d'interaction de configurations (ou CI pour *configurations interaction*) la théorie du cluster couplé « *coupled - cluster* ». Et les méthodes post HF «à multi références », pour le cas d'états excités, molécules proches de la dissociation, dans lesquelles plusieurs déterminants de Slater sont considérés (CASSCF «*Complete Active Space Self-Consistent Field*», CASPT2 « *Complete Active Space Second Order Perturbation Theory* »). Toutes ces méthodes font apparaître les effets de corrélations entre électrons, absent dans l'approximation HF. Leur but est d'arriver à une solution exacte de l'équation de Schrödinger qui n'est pratiquement pas toujours satisfaisante, en outre, elles sont souvent lourdes et limitées. C'est limitations ont été contournées en partie par la (DFT) (*Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue.

#### 1.4. Approximation de Thomas-Fermi :

Une nouvelle approche pour la résolution de l'équation de Schrödinger fut proposée en 1927 par L. Thomas [9] et E. Fermi [10,11] et ce indépendamment l'un de l'autre, que l'on peut utiliser la densité électronique comme variable centrale. Ils calculèrent l'énergie cinétique d'un atome aussi bien qu'électrostatique en fonction de la densité électronique. Cette théorie consiste à subdiviser le système inhomogène en « petites boîtes » de volumes élémentaires  $d^3r$  où les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante (Pour un tel gaz idéalisé appelé également jellium, l'énergie cinétique est facilement calculée puisque sa population est caractérisée par des électrons libres, i.e. ne subissant pas le potentiel dû aux noyaux, et indépendants entre eux,  $V_{ee} = 0$ , ignorant ainsi toute corrélation. C'est en somme un système de référence, d'où son importance). Le problème qui se pose est la complexité du terme de répulsion électronique :

$$V_{ee}(r_1, r_2) = \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr^3 \quad (1.20)$$

Pour le résoudre, Thomas et Fermi ont remplacé ce terme par une intégrale de Coulomb qui traduit l'interaction de deux densités électroniques :

$$J_{12}(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_2) dr_1^3 dr_2^3 \quad (1.21)$$

Dirac [12], en 1928, introduit le terme d'échange prédit par Hartree sans tenir compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner [13] (via une approximation

locale du gaz homogène d'électrons) et obtenir ainsi des résultats encourageants. Cette approximation a le mérite de constituer une bonne introduction à un formalisme récent et très puissant, la théorie de la fonctionnelle de densité qui n'a cessé, depuis sa formulation par Hohenberg et Kohn en 1964 [2] de montrer sa capacité à prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes étudiés.

### 1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) :

Le concept fondamental de la DFT (pour Density Functional Theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique, elle s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes HF et post HF. En effet, la DFT traite l'échange et la corrélation de manière approximée et conduit à une solution exacte d'un hamiltonien approximé (contrairement à l'AHF qui néglige la corrélation des électrons mais traite l'échange de manière exacte et conduit à une solution approximée de l'équation exacte). Cette théorie est basée sur le travail de Hohenberg et Kohn [2] qui ont montré d'une manière rigoureuse que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle (fonction d'une fonction) unique de la densité électronique  $\rho(r)$  facilement manipulable que la fonction d'onde  $\Psi(r)$  dans l'équation de Schrödinger, en réduisant ainsi le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions existantes. Tout ce dont nous avons besoin est un ensemble d'équations dont les solutions donnent la densité électronique du système  $\rho$  et son énergie  $E$ .

Sachant que :

$\rho(r)$  est une fonction, à trois variables d'espace, strictement positive qui tend vers zéro loin du noyau et intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons  $N$  :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (1.22) \quad \int \rho(r) dr = N \quad (1.23)$$

#### 1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Dans l'approche DFT, nous nous replaçons dans le cadre de l'Approximation de Born-Oppenheimer où pour un système de  $N$  électrons en interaction l'hamiltonien peut s'écrire :

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (1.24)$$

Avec  $T$  l'énergie cinétique,  $V_{ee}$  le potentiel d'interaction entre électrons et  $V_{ext}$  potentiel extérieur dû aux noyaux (l'interaction noyau –électron).

Hohenberg et Kohn ont prouvé en 1964 que pour un tel système la fonction d'onde de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\Psi_0 = \Psi(\rho_0)$  légitimant son utilisation comme variable en énonçant deux théorèmes :

***Théorème 1*** : *L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  donné.*

Par conséquent, la variation du potentiel externe (généralisé par les noyaux), qui fixe le nombre  $N$  des électrons ainsi la fonction d'ondes totale et donc l'hamiltonien, implique alors une variation de la densité :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho] \quad (1.25)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.26)$$

Avec :

$F_{HK}[\rho(r)]$  fonctionnelle de Hohenberg et Kohn indépendante de  $V_{ext}(r)$  c'est-à-dire du système, en ce sens, dite universelle. Elle représente la somme de deux termes, son expression analytique demeure toutefois inconnue.

Le terme :  $V_{ext}[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r$  représente l'interaction noyau –électron.

***Théorème 2*** : *Cette fonctionnelle énergie totale est minimale lorsque la densité électronique du système est égale à celle de l'état fondamental  $\rho_0(r)$*

$$E(\text{densité quelconque } \rho) \geq E_0(\text{densité de l'état fondamental } \rho_0)$$

Cependant ces théorèmes ne permettent pas de construire l'application  $\rho(r) \rightarrow \Psi_{[\rho]}$  qui permet de déterminer  $F[\rho]$  dont l'expression est inconnue. Il est indispensable de lui trouver une approximation afin d'explicitement l'expression à minimiser.

### 1.5.2. Méthode de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham [3] ont proposé alors de substituer au système réel à  $N$  électrons interagissant un autre système fictif de  $N$  électrons indépendants de même densité que celle du système réel avec la fonction d'onde  $\Psi_{KS}$  soumis au potentiel effectif  $V_{eff}(r)$  tel que :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|r-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}[\rho(r)] \quad (1.27)$$

$$V_H = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|r-\vec{r}'|} d\vec{r}' \text{ est appelé potentiel de Hartree} \quad (1.27a)$$

$$v_{XC}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial[\rho(r)]} \text{ est appelé potentiel d'échange-corrélation.} \quad (1.27b)$$

En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel, pour un système sans interaction, sont connues.

De ce fait, chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$h_{KS}\Psi_i = \left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (1.28)$$

L'hamiltonien du système est donc :  $H_{KS} = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V_{eff}(\vec{r}_i)$  (1.29)

D'où la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental s'établit :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_N] \quad (1.30)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$T_{KS}[\rho] = \langle \Psi_{KS} | \sum_i^N \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \Psi_{KS} \rangle = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \Psi_i \rangle \quad (1.31)$$

La densité électronique est accédée à partir des  $N$  fonctions d'ondes mono-électroniques par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.32)$$

On peut donc écrire à partir de l'équation (1.25) :

$$F_{HK}[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.33)$$

$$\text{Où} \quad E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.34)$$

est l'énergie d'échange et corrélation, et l'équation finale s'écrit :

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})dr \quad (1.35)$$

On résout les équations (28), appelées équations de Kohn-Sham, de façon itérative : On part d'un potentiel effectif  $V_{eff}(r_i)$  puis on calcule les fonctions  $\Psi_i(r_i)$  en résolvant l'équation (1.28). A partir de l'équation (1.32) on trouve la densité électronique puis grâce à l'équation (1.27) le nouveau potentiel effectif. Le procédé est répété jusqu'à ce que  $V_{eff}(r_i)$  ne varie plus, la méthode est dite auto-cohérente.

En théorie si la valeur exacte de  $E_{xc}[\rho]$  était connue la densité  $\rho(\vec{r})$  et l'énergie  $E[\rho]$  calculées seraient exactes, or il est impossible de l'évaluer exactement sauf pour un gaz d'électrons libres. Désormais, toute la difficulté y réside et des approximations s'imposent pour l'approcher.

## 1.6. Approximations de l'énergie d'échange-corrélation :

### 1.6.1. Approximation de la densité locale :

L'approximation de la densité locale (LDA, *Local Density Approximation*) est historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante ou sa variation est suffisamment lente en supposant le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  (ou l'énergie correspondante  $E_{xc}$ ) comme une quantité locale définie en un point  $r$  (dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point). Effectivement, dans cette approche on décompose le système inhomogène en éléments de volumes  $d^3r$  à l'intérieur desquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. L'énergie d'échange - corrélation peut être définie comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]d^3r \quad (1.36)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange - corrélation par particule d'un gaz homogène de densité  $\rho$  autour de chaque point  $r$ . Elle peut se décomposer comme la somme de l'énergie d'échange ( $\varepsilon_x$ ) et de l'énergie de corrélation ( $\varepsilon_c$ ) :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (1.37)$$

La contribution de l'échange est donnée par la formule de Dirac appelé "échange de Dirac" [14] :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.38)$$

Par contre, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir des calculs Monte-Carlo quantiques réalisés par Ceperley et Alder [15] ou dynamique moléculaire. C'est ce type de paramétrisation qui distingue les fonctionnelles entre elles. Parmi les fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celle proposées par Vosko, Wilk et Nusair [16] et par Perdew - Zunger [17]. Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA : L.S.D.A. (de l'anglais : *Local Spin Density Approximation*) où S désigne le spin électronique et exprimée par :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho \uparrow(r) + \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (1.39)$$

Par ailleurs, la L(S)DA a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules, et aussi à surestimer les énergies de liaison. Surévalue, significativement, les épaisseurs des bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants en donnant des gaps trop faibles. Soulignant que la plus grande source d'erreur de l'approximation provient de la sous-estimation de 10 à 15% de l'énergie d'échange [18-19]. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimé mais puisque qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite [20]. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

D'où, la manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique.

### 1.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La méthode GGA (*Generalized Gradient Approximation*) prend en considération l'inhomogénéité de la densité à travers un gradient de la densité  $[\rho(r)]$ . La prise en compte du

gradient de la densité permet ainsi de rendre compte du caractère inhomogène de la densité électronique autour de  $r$ .

La contribution de l'énergie d'échange-corrélation dans l'énergie totale du système devient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int dr^3 f_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (1.37.a)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r); \nabla\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (1.37.b)$$

Dans laquelle les contributions relatives aux termes d'échange et de corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r); \nabla\rho(r)] = E_x^{GGA}[\rho(r); \nabla\rho(r)] + E_c^{GGA}[\rho(r); \nabla\rho(r)] \quad (1.37)$$

Car les contributions d'échange et de corrélation sont séparées :

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} = \varepsilon_x^{GGA} + \varepsilon_c^{GGA} \quad (1.38)$$

Et puisque le problème majeur de la LDA provient de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}[\rho(r); \nabla\rho(r)] = E_x^{LDA} - \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) F_{xc}[\rho(r), \sigma(r)] d^3r \quad (1.39)$$

Où  $F_{xc}$  est une fonction de la densité électronique et du gradient réduit (sans dimension)  $\sigma(r)$  de la densité électronique définie par :

$$\sigma(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)^{\frac{4}{3}}} \quad (1.40)$$

$F_{xc}$  dépend en particulier de la GGA utilisée.

Un certain nombre d'expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. A l'heure actuelle, les fonctionnelles GGA (d'échange-corrélation) les plus utilisées sont celles proposées par Perdew et Wang (PW91) [21], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [22], ainsi que la version révisée de PBE proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [23].

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas, elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Toutefois,

l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique, il arrive en effet que la GGA surcorrige la LDA [24-25].

Dans cette thèse nous avons utilisé la fonctionnelle GGA proposée par Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE).

### 1.6.3. Fonctionnelle hybrides

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnels hybrides. Bien que les GGA les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques), la LDA et la GGA ne tiennent compte que des effets de corrélations à courte portée. Pour remédier à ce problème, il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée. Aujourd'hui la fonctionnelle la plus utilisée est B3LYP [27].

## 1.7. Fonctions de base et pseudo-potentiels :

Nous présentons les approches implémentés pour traiter les fonctions d'ondes électroniques dans les codes de calcul *ab initio* en définissant les principes généraux : le développement des fonctions d'ondes sur une base précise (base d'ondes planes, orbitales atomiques) ainsi que la notion du pseudo-potentiel.

### 1.7.1. Fonction d'ondes électronique :

Nous venons de voir que pour déterminer la structure électronique, il fallait résoudre les équations de Kohn et Sham :

$$h_{KS}\Psi_i = \left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \Psi_i(r_i) = \varepsilon_i \Psi_i(r_i) \quad (1.28)$$

Dans le cas d'un cristal de taille infinie, le potentiel effectif a la périodicité du réseau atomique. Le théorème de Bloch [28] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. Il indique alors que chaque fonction d'onde mono-électroniques  $\Psi_i$  peut être écrite comme le produit d'une onde plane  $e^{ikr}$  et d'une fonction radiale  $f_i(r)$  ayant la périodicité du cristal :

$$\Psi_i^k(r) = f_i(r)e^{ik.r} \quad (1.41)$$

Où  $k$  est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron  $\Psi_i$  et les valeurs propres correspondantes  $\epsilon_i$ . Le vecteur  $k$  est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin ( $ZB$ ) la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Le problème peut alors être réduit à l'étude d'une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points  $k$  au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies)

Notons que la taille de cette maille élémentaire dépend fortement du problème physique posé. Il existe plusieurs choix possibles pour développer les fonctions  $f_i(r)$  nécessaires aux calculs.

### 1.7.2 Fonction de base :

Le choix de la base joue un rôle important dans la précision des résultats et les temps de calcul, Dans le calcul des structures électroniques, les pseudo-potentiels ont été à l'origine développés de façon à utiliser une base d'ondes planes. Néanmoins, il est possible d'utiliser d'autres formes de fonctions de base [27].

#### 1.7.2.1. Ondes planes :

La fonction  $f_i(r)$  peut être développée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs  $G$  du réseau réciproque du cristal:

$$f_i(r) = \sum_G C_i G e^{iG \cdot r} \quad (1.42)$$

Chaque fonction d'onde  $\Psi_i^k$  s'écrit donc comme une somme infinie d'ondes planes :

$$\Psi_i^k = \sum_G C_{i,k} + G e^{i(k+G) \cdot r} \quad (1.43)$$

Où  $i$  est l'index de bandes et  $C_i$  le coefficient du développement en ondes planes.

La taille de la base utilisée est déterminée par un *cut-off* ou *énergie de coupure* d'énergie cinétique  $E_{cut}$  qui représente l'énergie cinétique maximale prise en compte dans les calculs (on inclut dans la base les ondes planes d'énergie inférieure à  $E_{cut}$ ). Nous garderons donc dans le développement uniquement les termes vérifiant  $\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq E_{cut}$ . Sachant que pour un  $E_{cut}$  trop faible le nombre d'ondes planes incluses dans la base n'est pas suffisant pour bien

représenter les fonctions d'onde et la densité de charge et pour un  $E_{cut}$  élevé, le nombre d'ondes planes incluses est important et donc le temps de simulation est grand. On doit donc déterminer un  $E_{cut}$  réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

On calcule le nombre d'ondes planes  $N_{op}$  par :

$$N_{op} = N_k \times \frac{1}{2\pi^2} V E_{cut}^{3/2} \quad (1.44)$$

Où  $N_k$  est le nombre de vecteurs  $k$  à l'aide desquels la zone Brillouin est échantillonnée et  $V$  le volume de la maille élémentaire (cellule de simulation). Dans la pratique, la résolution des équations de Kohn et Sham s'effectue sur une grille de points  $k$  choisie de façon à décrire le mieux possible la zone de Brillouin. De nombreuses méthodes permettent d'obtenir des grilles de points  $k$  (échantillonnage de la zone de Brillouin), on citera celle de Monkhorst et Pack [29] qui est une des plus utilisée.

Dans le cas des systèmes finis, on peut se limiter au point  $\Gamma$  ( $k=0$ ) puisque la zone de Brillouin se réduit à un point. Le développement des fonctions d'ondes en ondes planes présente les avantages d'un formalisme simple est d'une base complète.

### 1.7.2.2. Les orbitales atomiques :

Les orbitales moléculaires s'obtiennent par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques

(C.L.O.A. ou en anglais L.C.A.O.). Pour ce faire on développe la fonction mono électronique  $\Psi_i$  dans une base finie de  $k$  fonctions  $\varphi_i$  :

$$\Psi_i(r) = \sum_{j=1}^k C_{ij} \varphi_j(r), \quad i=1, \dots, M \quad (1.45)$$

Où  $\Psi_i(r)$  représente l'orbitale moléculaire et  $\varphi_j(r)$  l'orbitale atomique servant de base de projection. Notons que ces fonctions ainsi que les coefficients  $C_{ij}$  dépendent paramétriquement des positions  $\vec{R}$  des noyaux atomiques.

Les orbitales atomiques offrent une base efficace du fait que même si leurs gammes de localisation sont grandes, le nombre de fonctions de base nécessaire est généralement assez faible. Elles sont obtenues en recherchant les fonctions propres de l'atome isolé confiné à l'intérieur d'un puits de potentiel de forme sphérique ou en modifiant directement les fonctions propres des atomes. Ces schémas donnent des orbitales strictement localisées, à support fini

c'est-à-dire égales à zéro au-delà d'un rayon de coupure donné  $r_c$  [30]. Du point de vue mathématique, il y a plusieurs fonctions décrivant ces orbitales atomiques. On en cite deux types, soit :

- Les fonctions de type Slater (ou STO : Slater Type orbital) [15]
- Les fonctions de type gaussienne (ou GTO : Gaussian Type orbital) [31]

Les orbitales de types Slater (STO) données soit en coordonnées sphérique, par la relation (1.46):

$$\varphi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = \chi^{STO}(r, \theta, \phi) = NY_m^l(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (1.46)$$

Soit en coordonnées cartésiennes :

$$\chi^{STO}(x, y, z) = NY_m^l(\theta, \phi)x^n y^l z^m e^{-\zeta r} \quad (1.47)$$

Où N est la constante de normalisation,  $\zeta$  est l'exposant de l'orbitale (de Slater),  $(n, l, m)$  sont les nombres quantiques et  $Y_m^l$  est la fonction harmonique sphérique.

### Les orbitales de type gaussiennes :

Les orbitales gaussiennes exprimées en coordonnées sphérique sont de la forme :

$$\varphi_{L,\zeta}(r) = \varphi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_m^l(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-(\zeta r^2)} \quad (1.48)$$

Et en coordonnée cartésiennes exprimées par :

$$\varphi_{L,\zeta}(r) = \varphi_{\zeta,n,l,m}(x, y, z) = NY_m^l(r)x^n y^l z^m e^{-(\zeta r^2)} \quad (1.49)$$

La somme  $(n + l + m)$  définit le type de l'orbitale atomique.

Les fonctions gaussiennes sont les plus répandues dans les codes de calculs et en pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne *STO-nG* appelées « fonctions gaussiennes contractées ». Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par  $n$  gaussiennes primitives, la plus utilisée étant la *STO-3G*. Ces bases sont d'une qualité limitée mais permettent des calculs rapides. Afin d'obtenir une meilleure description, des bases plus étendues ont été développées où les orbitales sont décrites suivant une méthode dérivée de la méthode de

séparation des orbitales de valence ou « split-valence ». De ce fait, il ressort deux types de bases :

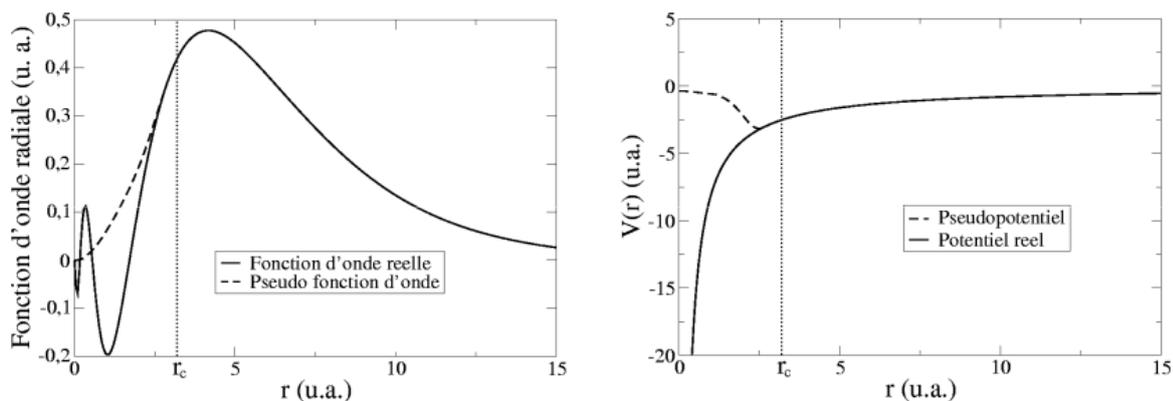
- bases minimales (simple-zeta, double zêta, triple zêta...) notées n-ijG dans laquelle chaque orbitale de cœur est représentée par n gaussiennes contractées, et chaque orbitale de valence par i et j groupe de gaussiennes [26,32]

- et bases étendues dites multiples-zeta ou à valences découplées (en anglais split valence) [33] notées par n-ijkG dans laquelle chaque orbitale de cœur est représentée par n gaussiennes contractées, et chaque orbitale de valence par i, j et k groupes gaussiennes (à ce titre la valence est double zêta). Pour apporter plus de liberté angulaire aux électrons de valence (flexibilité angulaire) et tenir compte de la distorsion des orbitales lors de la formation des liaisons chimiques, il est possible d'ajouter une orbitale de polarisation (P) correspondant à une orbitale de moment angulaire plus grand indiquées par des astérisques (\*) notée par n-ijG\*\*. Ce qui donne des bases simple-zeta et double-zeta plus polarisation (SPZ ou DPZ). Ces deux dernières améliorent la précision du calcul et donnent de meilleurs résultats.

### 1.7. 3. Les pseudopotentiels :

Partant du principe que dans la plupart des systèmes à étudier, les électrons de cœur qui sont fortement liés au noyau ne répondent pas au mouvement plus rapide des électrons de valence et ne participent pas à l'établissement des propriétés intéressantes des systèmes étudiés (liaisons chimiques), on peut alors les considérer comme inertes. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation des cœurs gelés [34]. Ainsi le nombre d'électrons à traiter explicitement est nettement plus faible que le nombre réel d'électrons et des « gros » systèmes deviennent accessibles aux calculs.

C'est cette approximation qui est à la base des pseudopotentiels qui représentent le potentiel effectif agissant uniquement avec les électrons de valence à l'intérieur d'un rayon de coupure  $r_c$ , (qui définit la région de cœur et qui est généralement une à deux fois plus grand que le rayon ionique) où la fonction d'onde est remplacée par une pseudo fonction d'onde conçue pour simplifier les calculs et coïncide avec la fonction d'onde exacte au-delà du rayon de coupure  $r_c$ .



**Figure 1.1** : Graphique illustratif de pseudisation (lignes discontinues) d'une fonction d'onde réelle (all *electron* : lignes continues) et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ( $r_c = 3,2$  u.a.).

La figure ci-dessus met en évidence la notion du pseudo-potential (PS) et de la pseudo-fonction d'onde. On constate que la méthode des pseudo-potentiels fait abstraction des nœuds et des oscillations présentés par la fonction d'onde « all electron » (*AE*) au voisinage du noyau, et ceci permet la réduction du nombre de fonctions de base et par conséquent un gain substantiel en terme de temps de calcul et d'espace mémoire. Au-delà du rayon de cœur  $r_c$  la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle (all électron) sont identiques [35].

Notons qu'un grand rayon de coupure permet une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur, on parlera alors du pseudo-potential « doux » et dans le cas contraire c'est à dire rayon de coupure plus petit on parlera d'un pseudo potential « dur ».

Un bon pseudo-potential doit satisfaire au critère de transférabilité. C'est-à-dire qu'une fois généré dans un environnement chimique donné, généralement un atome isolé, il doit donner des calculs précis dans d'autres environnements chimiques, comme les agrégats, les solides. La transférabilité d'un pseudo-potential est très influencée par le choix de  $r_c$ . Plus  $r_c$  est « petit » plus la capacité de transférabilité du pseudo-potential sera assurée.

Parmi les pseudopotentiels courant, on cite : le pseudopotential *ultra doux* introduit par Vanderbilt [36], les pseudopotentiels *dual espace Gaussian* introduits par Goedecker [37,38] et

le pseudopotentiel à norme conservée introduit à l'origine par Bachelet Hamann et Schlüter (BHS) [39]. Ils sont les premiers à souligner l'importance du concept de conservation de norme. Puis vient Kerker [40] qui utilise une fonction analytique pour représenter les orbitales de valence dans la région de cœur en tenant compte des conditions annoncées par Hamann et al [41]. Pour générer des pseudo-potentiels locaux de plus en plus élaborés, une amélioration a été proposée par Troullier et Martins [42] qui prolonge celle de Kerker en imposant à la fonction analytique des conditions de régularité supplémentaires en  $r = 0$ . C'est une méthode qui donne des résultats précis et elle est disponible dans le code SIESTA. C'est ce que nous avons utilisé dans nos calculs.

### 1.7.3.1 Pseudopotentiels à norme conservée :

Un pseudo-potential est dit à norme conservée, si l'intégrale entre 0 et  $r_c$ , de la densité de charge obtenue avec ce pseudo-potential est analogue à celle réelle (condition de conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} |\Psi^{TE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\Psi^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.50)$$

Dans le cadre du formalisme sans spin, chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres  $n$ ,  $l$  et  $m$ . La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.51)$$

où  $R_{n,l}$  est la partie radiale et les  $Y_{l,m}$  les harmoniques sphériques. Etant donné la symétrie sphérique de l'atome, on considère uniquement la partie radiale de la fonction d'onde  $R_{n,l}$ .

Il y a quatre conditions qui doivent être respectées par les pseudopotentiels :

1. Egalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée:

$$\epsilon_{n,l}^{AE} = \epsilon_{n,l}^{PS} \quad (1.52)$$

2. Les fonctions d'onde réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi  $r_c$  :

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad \text{pour } r > r_c \quad (1.53)$$

Dans l'approche de Troullier-Martins [42], la partie radiale  $R_{n,l}^{PS}(r)$  de la pseudo-fonction d'onde  $R_{n,l}^{PS}(r)$  est mise sous la forme suivante

$$R_{n,l}^{PS}(r) = r^{l+1} e^{P(r)} \quad (1.54)$$

3. La pseudofonction d'onde ne possède pas de nœuds.

4. Conservation de la norme : les intégrales des densités de charge réelles sont analogues à celles pseudo pour chaque état de valence :

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.55)$$

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence  $V_{scr,l}^{PS}$  se calcule par inversion de l'équation de Schrödinger radiale:

$$V_{scr,l}^{PS} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r_l^{PS}(r)] \quad (1.56)$$

Le pseudopotentiel ionique est alors obtenu en enlevant au pseudopotentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. On lui soustrait alors le potentiel de Hartree  $V_H^{PS}(r)$  et d'échange-corrélation  $V_{xc}^{PS}(r)$  calculés à partir des pseudofonctions d'onde. On aura :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS} - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \quad (1.57)$$

Ce pseudopotentiel ionique est semi local du fait qu'il contient deux parties : une partie locale dépendant de  $r$  seulement et en une partie non-locale dépendant de  $l$ . En séparant ses deux parties on obtient sa forme semi-locale :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_l V_{non\ local,l}^{PS}(r) \hat{p}_l \quad (1.58)$$

(Où :  $\hat{p}_l$  projette  $l^{i\text{ème}}$  composante du moment angulaire  $\hat{p}_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|$ .)

Ce pseudopotentiel ainsi formé est celui qui doit remplacer  $V_{ext}(r)$  dans les équations de Kohn et Sham pour un  $l$  donné.

Pour cette forme semi-locale, les calculs sont lourds du point de vue informatique. Kleinman-Bylander [43] proposent alors de remplacer  $V_{ion,local}^{PS}(r)$  par  $V_{ion,local}^{KB}(r)$  qui accélère le temps de calcul mais qui génère dans des certains cas des états propres qui n'ont pas de signification physique appelés *bandes fantômes* [44] et dont l'énergie se situe souvent près du niveau de Fermi.

### 1.7.3.2. Le pseudopotentiel Troullier et Martins :

Troullier et Martins proposent, en reprenant le travail de Kerker [40] (qui prolonge la pseudofonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme  $r^l$  pour les petits  $r$  et ne possédant pas de nœuds) :

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & \text{si } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)} & \text{si } r \leq r_c \end{cases} \quad (1.59)$$

(étant donné  $R_{n,l}(r)$  est la partie radiale de l'équation de Schrödinger)

d'écrire  $P(r)$  sous cette forme : 
$$P(r) = c_0 + \sum_{n=1}^6 c_{2n} r^{2n} \quad (1.60)$$

Les coefficients sont calculés de manière à conserver la norme. La continuité de la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point  $r_{c,l}$ , et une annulation de la dérivée première des pseudopotentiels et des pseudofonctions d'onde à l'origine ( pour  $r=0$ ) sont imposées. Les pseudopotentiels ainsi construit sont assez lisses et convergent rapidement dans l'espace réciproque.

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potential intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. La pseudofonction d'onde étant connue, on inverse l'équation de Schrödinger pour calculer le pseudopotential ionique  $V_{ion}^p$  :

$$V_{ion}^p(r) = E_n - V_H(r) - V_{xc}[r, \rho(r)] + \frac{\hbar^2 \nabla^2 \Psi_{p,n}}{2m \Psi_{p,n}} \quad (1.61)$$

Une fois, il est écranté par la pseudocharge calculée d'une manière self consistante :

$$\rho(r) = -e \sum_{n,occup} |\Psi_{p,n}(r)|^2 \quad (1.62)$$

Le potentiel (1.61) donnera alors la valeur propre  $E_n$  et la pseudo fonction d'onde  $\Psi_{p,n}$ .

Cette méthode de génération de pseudo-potentiels est implémentée dans le logiciel ATOM [45,46], qui fournit les pseudo-potentiels utilisés par le code SIESTA.

## 1.8. Dynamique moléculaire *ab initio* :

### 1.8.1. Principe de la dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire est une approche théorique qui a pour objectif de simuler au mieux la dynamique de systèmes moléculaire complexes. Elle consiste à étudier la

trajectoire d'une molécule en lui appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne. Une molécule est considérée comme un assemblage d'atomes dont les positions spatiales varient au cours du temps. Chaque atome est assimilé à une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces qui s'exercent sur elle. Il en résulte un mouvement atomique correspondant à des oscillations autour d'un minimum d'énergie ou au passage d'un de ces minima à un autre. La dynamique moléculaire possède ainsi la faculté d'extraire la molécule d'un minimum local. Cette technique repose sur l'intégration des équations de mouvements de Newton pour chaque atome  $i$ . Le résultat de cette intégration donne les trajectoires (positions) et les vitesses des atomes au cours du temps. L'algorithme permet de calculer :

$$\text{L'accélération } a_i \text{ s'appliquant sur chaque atome } i \text{ de masse } m_i : F_i = m_i a_i \quad (1.63)$$

$$\text{La force dérivant d'une fonction empirique du potentiel interatomique : } F_i = \frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (1.64)$$

La température instantanée du système est calculée à partir de l'équation de *Clausius* basée sur la théorie de l'équipartition de l'énergie :  $E_c = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{1}{2} N_{dl} k_B T(t)$  (1.65)

où  $N_{dl}$  est le nombre de degré de liberté du système,  $k_B$  la constante de *Boltzman*,  $v_i$  la vitesse de l'atome  $i$  de masse  $m_i$ .

Il existe plusieurs schémas d'intégration numériques pour résoudre l'équation (1.64), on en cite : l'algorithme de Verlet [47], l'algorithme « leap-frog » dit algorithme « saute-mouton ». La résolution de cette équation passe par la détermination des positions atomiques et des vitesses dans des séries d'étapes temporelles discrètes. La clé d'une simulation dynamique moléculaire est le choix du potentiel  $V$ , selon le type de système et les propriétés recherchées.

### 1.8.2. La dynamique moléculaire *ab initio* :

La dynamique moléculaire *ab initio* se fait par un traitement classique de la dynamique des noyaux et par des considérations d'ordre quantique pour la partie électronique où le potentiel interatomique  $V$  est calculé de manière précise et les forces peuvent être calculées à partir de la fonction d'onde de l'état fondamentale et de la matrice Hamiltonienne dérivée, en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman [48].

Pour réaliser une simulation de dynamique moléculaire, il faut déterminer l'état fondamental du système et minimiser directement son énergie totale et fournir, alors, le jeu de coordonnées

de départ de la dynamique (commencer par un point de la surface et descendre vers le minimum le plus proche qu'il soit local ou absolu).

Pour une molécule de  $N$  atomes, la fonction à minimiser comprend  $3N$  variables. Une telle fonction comprend en général un minimum global et des minima locaux. A partir de la géométrie initiale, on recherche le jeu de coordonnées cartésiennes qui réduit à son minimum la somme de toutes les contributions énergétiques. Les méthodes couramment utilisées reposent sur la dérivées première de l'énergie potentielle (la plus grande pente dite "Steepest descent", et gradients conjugués dite "Conjugate Gradient").

## 1.9. Optimisation de la géométrie

### 1.9.1 La méthode « Steepest descent » :

Le premier programme de minimisation conçue pour effectuer une optimisation de géométrie est due à Wiberg [49], il utilise la méthode « Steepest descent » ou méthode de la plus grande pente. Il calcule d'abord l'énergie  $E_0$  correspondant à une géométrie initiale, ensuite, chaque atome est déplacé individuellement selon ses trois coordonnées cartésiennes d'un facteur de déplacement  $dr$  puis recalcule l'énergie  $E_1$  après chaque déplacement. Ceci revient à calculer la dérivée première uniquement (ou encore gradient d'énergie) :

$$\nabla E = \frac{E_2 - E_1}{dr} \quad (1.66)$$

Si : le gradient est  $< 0$ , l'énergie diminue avec  $dr$ , on garde la direction.

le gradient est  $> 0$ , l'énergie augmente avec  $dr$ , la direction n'est pas conservée.

Il redéplace ensuite chaque atome sur une distance dépendant de  $dE/dr_i$  et ainsi de suite. Cet algorithme suivra donc la direction imposée par les forces interatomiques dominantes et consiste à rechercher la direction de la plus grande pente au cours de laquelle l'énergie décroît le plus rapidement et le gradient s'annule en principe. La direction suivie sera celle indiquée par *l'opposé* au gradient d'énergie c'est à dire dans la direction où l'énergie diminue le plus vite du mois localement.

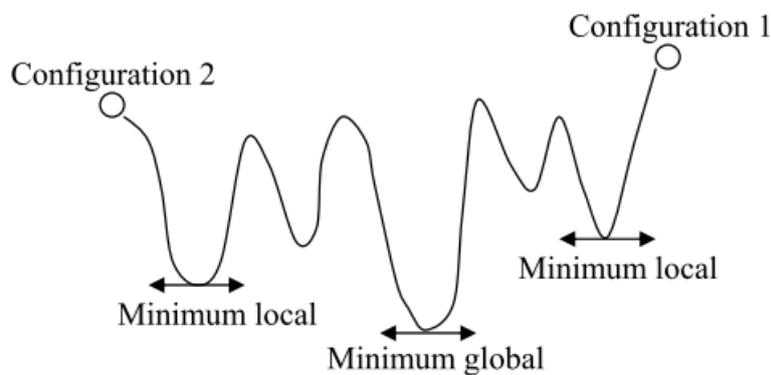
Bien que chaque itération rapproche l'énergie totale de son minimum globale, il n'y a cependant aucune garantie que celui-ci sera atteint en un nombre fini de pas et que le chemin

empreinté n'est pas toujours le plus cours pour atteindre le minimum si l'on n'a pas choisi la bonne direction dès le départ d'où un grand nombre d'itérations va s'avérer nécessaire pour atteindre le minimum [50-51].

L'erreur commise, dans cette méthode, lors d'une minimisation est proportionnelle au gradient déterminé au pas précédent, ce qui limite la vitesse de convergence.

### 1.9.2. Méthode du gradient conjugué :

Cette méthode est une amélioration de la steepest descent. Le pas est ajusté à chaque cycle (est indépendant du précédent) [50] pour obtenir la meilleure diminution d'énergie. En effet, les minimisations suivant les directions conjuguées sont indépendante, le sous espace à explorer perd une dimension à chaque itération. Lorsque cet espace se réduit à un point (dimension 0), le minimum est atteint en pratique à l'aide d'un nombre fini d'itérations [50]. L'intérêt de cet algorithme est d'éviter un comportement oscillatoire autour du minimum et d'accélérer la convergence. Cette méthode a été mise en œuvre par plusieurs manières, on en cite Teter et Stick [52,53] toutefois elle reste insuffisante pour avoir le minimum globale à coût sur (voir le schéma de la figure).



**Figure 1.2 :** Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie.

En effet, le calcul risque de tomber sur n'importe quel minimum local et s'arrête du fait que le processus ne peut surmonter les barrières d'énergie et s'éloigner des minimums locaux. Pour y remédier et avoir plus de chance de tomber sur le minimum globale, un maximum de configurations initiales est envisagé pour permettre l'exploration de tout l'espace de configuration d'un système donné. Cette solution n'est possible que pour les petits clusters

uniquement et devient difficile une fois le nombre d'atomes augmente ( grand nombre de configurations nécessaires ).

Cependant, la méthode dite de recuit simulé peut remédier à ce problème.

### 1.10. La méthode du recuit simulé :

La méthode de “recuit simulé” ou *simulated annealing*[54,55] est un algorithme d'optimisation( recherche du minimum) qui tire son nom et son inspiration de pratiques issues de la thermodynamique et plus particulièrement, de la façon dont les métaux sont chauffés puis refroidis où l'on procède par palier de températures décroissantes.

Le recuit est un processus physique de chauffage. À l'origine, les atomes qui composent un métal sont pris dans une structure cristalline solide. Lorsque ce métal est chauffé, l'énergie disponible permet aux molécules de briser leurs liaisons chimiques rendant aux atomes, leur mobilité. Si le métal est refroidi lentement, la mobilité thermique diminue et les atomes cherchent à former de nouvelles liaisons. Chose surprenante, ils se répartissent souvent de manière plus régulière vis-à-vis de leur configuration initiale. Du point de vue chimique, la stabilité du métal tient à l'arrangement des atomes de telle sorte que leurs états respectifs atteignent alors un minimum global d'énergie, bien sûr selon la façon dont on diminue la température. Si la baisse de la température est progressive, le métal devient plus souple, plus flexible et présente moins d'irrégularités. Dans le cas contraire, si le métal est refroidi brusquement (baisse brutale), il atteint un état “instable”, structure amorphe et on aura alors un minimum local d'énergie. Le cœur du processus est, donc, un refroidissement lent, autorisant des temps suffisamment longs pour que les atomes se redistribuent au fur et à mesure que leur mobilité diminue.

Cet algorithme possède la propriété de converger vers le minimum globale de façon certaine mais avec un temps d'exécution infinie. On peut toutes fois arrêter la recherche au bout d'un nombre raisonnable d'étapes et d'obtenir une solution très proche du minimum globale.

Physiquement, le mécanisme naturel de minimisation de l'énergie repose sur la distribution de probabilité de Boltzmann :

$$P = e^{-\frac{E_2 - E_1}{KT}} \quad (1.67)$$

Où :  $P$  est la probabilité qu'un système pour passer d'un niveau d'énergie  $E_1$  à un niveau  $E_2$ ,  $K$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

Metropolis et al. [56] furent les premiers à implémenter, dès 1953, ce type de principe dans le calcul numérique.

Enfin le résultat d'un recuit simulé dépend du nombre de structures initiales soumises à la relaxation, de la vitesse de refroidissement et de la durée de chaque étape de dynamique moléculaire.

### 1.11. Références :

- [1] Schrödinger E (1926) Ann. Phys. 79, 361
- [2] Hohenberg P and Kohn W (1964) Phys. Rev. 136: B, 864
- [3] Kohn W and Sham L J (1965). Phys. Rev. 140: A, 1133
- [4] Born M, Oppenheimer R (1927) Ann. Physics: 84; 457.
- [5] Hartree D R. Cambridge Philos. Soc., 24, pp 89–110, (1928).
- [6] Fock V A, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [7] FOCK. V A (1930) Z. Phys., 62, pp 795–805
- [8] SLATER J C (1930) Phys. Rev., 35, pp 210–211
- [9] Thomas L H (1927) Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 457
- [10] Fermi E, Rend (1927) Accad. Naz. Lincei 6, 602
- [11] Fermi E, Z. (1928) Phys. 48, 73
- [12] Dirac P A M (1928) Proc. Roy. Soc. London A117 610-624.
- [13] Wigner E (1934) Phys. Rev. 46 1002.
- [14] Dirac P A M (1930) Proc. Cambridge Phil. Soc. 26; 376.
- [15] Ceperley D M, Alder B J (1980) Phys. Rev. Lett. 45 566.
- [16] Vosko S H, Wilk L, Nusair M (Aug 1980) J. Phys. 58, 7, 1200–1211.
- [17] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- [18] Jones R O, Gunnarsson O (1989). Rev. Mod. Phys., 61(3) : 689–746
- [19] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Koblar J A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais (1992) C. Phys. Rev. B, 46(11) :6671–6687
- [20] Tazbit S (2013) thèse doctorat : Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de matériaux de basse dimensionalité : agrégats libres  $Fe_n S^{-/0/+m}$ ,  $n = 1-4$ ,  $m = n$  et  $m = n \pm 1$ . U.M.M. Tizi-Ouzou,
- [21] Perdew J P, Wang Y (1992) Phys. Rev. B 45 13244-13249.
- [22] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Phys Rev Lett 77:3865–3868
- [23] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov (Mar 1999). Phys. Rev B 59, 11, 7413–7421.
- [24] García A, Elsässer C, Zhu J, Louie S G, Cohen M L (1992). Phys. Rev. B, 46(15):9829–9832
- [25] Zupan A, Blaha P, Schwarz K, Perdew J P (1998). Phys. Rev. B, 58(17) :11266–11272.

- [26] Le Roux S (2008) thèse de doctorat : Étude par dynamique moléculaire *ab-initio* des verres de chalcogénures GeS<sub>2</sub> et (M<sub>2</sub>S) 0.33 (GeS<sub>2</sub>) 0.66 M=Na, Ag. Université de Montpellier.
- [27] Becke A D (1993) J. Chem. Phys., 98, pp 1372–1377.
- [28] Bloch F, Z. Phys. 59, 208 (1929)
- [29] Monkhorst H J, Pack J D (1976) Phys. Rev. B, 13:5188–5192
- [30] Fayon P(2011) thèse de doctorat : Développement d'un schéma de couplage QM/MM(Quantum Mechanic / Molecular Mechanic) pour les états excités localisés dans les matériaux hybrides organique-inorganiques.
- [31] S. F. Boys (1950) Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542
- [32] Sankey O F, and Niklewski D J(1989) Phys. Rev. B, 40(6) :3979–3995
- [33] Anh N T(1995) Inter Edition / CNRS Edition, Paris, 2.198
- [34] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F (1985) J. Chem. Phys. 83, 735
- [35] Brahimi S (2017) thèse de doctorat : Étude *ab-initio* des propriétés physiques de surfaces et nanostructures métalliques binaires, U.M.M. Tizi-Ouzou
- [36] Vanderbilt D (1990) Physical Review B, 41(11) :7892
- [37] Goedecker S, Teter Mand, Hutter (1996) J. phys. rev. B 54, 1703
- [38] Hatwigsen C, Goedecker S and Hutter (1998).J. Phys. Rev. B 58, 3641
- [39] Bachelet G B, Hamann DR, Schlüter M (1982) Physical Review B, 26(8) :4199
- [40] Kerker GP (1980) Journal of Physics C : Solid State Physics, 13(9) :L189.
- [41] Hamann DR, Schlüter M and Chiang C (1979 Physical Review Letters, 43(20) :1494.
- [42] Troullier N and Martins J L (1991) Physical review B, 43(3) 1993-2006.
- [43] Kleinman L and Bylander D M (1982) Phys. Rev. Lett., 48(20):1425–1428
- [44] Gonze N, Strumpe R, and Scheffler M (1991) *Phys. Rev. B*, 44:8503.
- [45] Soler JM, Artacho E, Gale JD, Garcia A, Junquera J, Ordejon P, Sanchez-Portal D (2002) J Phys Cond Matt 14:2745–2766
- [46] Ordejon P, Artacho E, Soler JM (1996) Phys Rev B 53:R10441–R10444
- [47] Verlet L (1967) Phys. Rev. B 159:98
- [48] Feynmann R P (1939) Phys. Rev. 56:340
- [49] Wiberg K B (1965) J. Am. Chem. Soc., 87, 1070.
- [50] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A and Joannopoulos J D(1992) Rev. Mod. Phys. 64: 1045-1097.

[51] Mahtout S (2007) Thèse de doctorat intitulée : Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters, Université Abderrahmane Mira de Béjaïa.

[52] Stick I, Lar R, Parrinello M and Baroni S (1989) Phys. Rev. B 39 pages 4997-5004.

[53] Teter M P, Payne M C and Allan D C (1989) Phys. Rev. B 40 pages 12255-12263

[54] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P (1983) Science, vol. 220, pp. 671-680

[55] Kirkpatrick S (1984) Journal of Statistical Physics, vol. 34, pp. 975-986

[56] N. Metropolis et al (1953) Journal of Chemical Physics, vol. 21, pp. 1087-1092

## **Chapitre 2**

# **Implémentation de la méthode de calcul : le code SIESTA**

## Chapitre 2 : Implémentation de la méthode de calcul : le code SIESTA

### 2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter, le fonctionnement et les spécificités du code de calcul SIESTA ainsi que les paramètres choisis pour effectuer nos calculs et mener à bien les travaux réalisés dans cette thèse.

Notre étude a été établie par le biais des calculs *ab initio* dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT en utilisant le code SIESTA [1] (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*). Le terme SIESTA désigne à la fois une méthode [2] et son implémentation [1] numérique pour réaliser des calculs de structures électroniques et de dynamique moléculaire *ab initio*.

### 2.2. Le code siesta :

Le code siesta met en œuvre la méthode DFT en résolvant de manière auto-cohérente l'équation de Kohn et Sham (équation 1.28) et l'énergie d'échange corrélation (équation 1.34) peut être obtenue par l'approximation de la densité locale LDA (*local density approximation*), LSD (*local spin density approximation*) de Perdew-Zunger [3] ou Perdew-Wang-92 [4] ainsi que l'approche du gradient généralisé GGA (*generalized gradient approximation*) de Perdew-Burke-Ernzerhof [5].

Des pseudo-potentiels à normes conservées construits selon la paramétrisation semi-locale de Troullier-Martins [6] puis transformée en la forme entièrement non locale proposée par Keinan-Bylander [7] sont utilisés. Et, par conséquent, les fonctions de Kohn et Sham recherchées sont des pseudo-fonctions. Les paramètres qui figurent lors de la génération d'un pseudo potentiel sont : -la configuration électronique de chaque espèce des éléments chimiques utilisés (dans notre étude Ti, Fe) donc le nombre des électrons pour les états de valence *s*, *p*, *d*, *f*. – le rayon de pseudoization dit de coupure (cut-off radius)  $r_c$  défini pour chaque canal *l* séparément et qui est généralement différent pour chaque orbitale (*l* moment orbital). Au-delà de  $r_c$ , le pseudo potentiel et la pseudo-fonction sont égaux aux véritables potentiels et fonction respectivement (tout électrons) alors qu'elles diffèrent à l'intérieur de cette distance de coupure (nombres différents de nœuds). Dans notre étude on a pris ces configurations :  $4s^2$  (2.71)  $4p^0$  (2.71)  $3d^2$  (2.45)  $4f^0$  (2.45) pour Ti et  $4s^2$  (2.41)  $4p^0$  (2.50)  $3d^6$  (2.26)  $4f^0$  (2.26) pour Fe, pour le cobalt Co :  $4s^2$  (2.38)  $4p^0$  (2.44)  $3d^7$  (2.23)  $4f^0$  (2.23) et pour le nickel Ni:  $4s^2$  (2.70)  $4p^0$  (2.38)

$3d^8 (2.15) 4f^0 (2.15)$  ; les rayons sont entre parenthèses et en unité de Bohr pour chaque  $l$ . Les pseudo-potentiels utilisés dans ce travail ont été pris de la base de données du code SIESTA et qui ont été générés par le code ATOM [1, 2].

Concernant la base, SIESTA fonctionne avec une base d'orbitales atomiques numériques (*Numerical Atomic Orbitals*) ou par des pseudo-orbitales atomiques (*pseudo-atomic orbitals* (*PAOs*)), qui est un choix imposé, elles sont la solution numérique de l'hamiltonien de Kohn et Sham obtenue sur l'atome isolé. Ces orbitales pseudo-atomiques sont localisées, elles sont strictement confinées et par conséquent nulles pour  $r > r_c$  (à l'extérieur de la sphère de rayon  $r_c$  dit de confinement). La base standard (recommandée, par défaut) utilisée dans SIESTA est la base Double- $\zeta$  plus polarisation (DZP).

Ainsi, la résolution des équations de Kohn-Sham (1.28) de manière itérative (ou *self-consistent*) est rendue possible en utilisant deux méthodes implémentées dans le code SIESTA :

1. la méthode de diagonalisation, à échelle d'ordre  $N^3$ , (indiquée sous SIESTA par *diagon*) [1-2] destinée aux systèmes ayant au plus une centaine d'atomes ( $N \leq 100$ ) [8],
2. la méthode d'ordre- $N$ , destinée au contraire aux systèmes ayant plus d'une centaine d'atomes ( $N > 100$ ) [8].

Le maillage de l'espace réciproque avec une grille de points  $K$  est réalisé à l'aide la méthode de Monkhorst-Pack qui détermine des points particuliers de la première zone de Brillouin (échantillonnage de la zone de Brillouin) [9].

D'autres paramètres qui influent sur le temps de calcul ainsi que sa précision sont à mentionnés. Il s'agit de « mesh cutoff » nommée « grille de coupure » utilisée pour l'intégration dans l'espace réel et l'EnergyShift  $\Delta E$  (énergie réelle, de déplacement) qui est l'énergie d'excitation des *PAO* due au confinement. Elle permet de définir le rayon de confinement de la *PAO* originale (premier *zêta*). On note que la valeur du rayon de coupure pour l'orbitale de confinement est toujours positive. Valeur par défaut : 0.02 Ry. Son rôle est de régler la localisation des fonctions de la base (orbitales).  $\Delta E$  : *décalage en énergie par rapport au système libre*.

Le code SIESTA utilise les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Le système à étudier se reproduit d'une manière identique par périodicité, donc la définition juste d'une cellule élémentaire sera suffisante, en donnant les angles et les normes des trois vecteurs la définissant, et les positions de ses atomes.

### 2.3. Détails de calcul :

Dans le cadre de cette thèse, nos calculs ab-initio sur les clusters de titane pure et dopé  $Ti_n$ ,  $FeTi_n$ ,  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  ont été effectués à l'aide du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) implémentée dans le code de calcul SIESTA [1-2]. L'interaction d'échange et de corrélation est traitée dans l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5]. Les pseudopotentiels à normes conservées utilisés sont fournis par l'équipe SIESTA (paragraphe précédent), ils sont générés par le code ATOM selon le schéma de Troullier-Martin [6]. La base utilisée durant tous les calculs est la double-zêta polarisée (DZP) recommandée pour sa précision élevée [10]. L'algorithme du gradient conjugué a été utilisé et les géométries sont optimisées sans aucune contrainte de symétrie. Une grande super-cellule de  $40 \text{ \AA}$  de côté a été prise pour éviter l'interaction des clusters entre eux ainsi avec leurs images. Dans l'échantillonnage de la zone Brillouin, seul le point gamma ( $\Gamma$ ) a été employé pour l'intégration de la grille  $k$ . La convergence sur l'énergie totale est fixée à  $10^{-4}$  u.a. alors que la tolérance sur les forces interatomiques, calculées par la méthode du gradient conjugué [5] est de  $10^{-3} \text{ eV/\AA}$ .

La validité de notre méthode de calcul est testée sur la reproduction et la comparaison de nos résultats avec les résultats expérimentaux ainsi que théoriques déjà trouvés (voir tableau 3.1)

#### 2.4. Références:

- [1] Soler JM, Artacho E, Gale JD, Garcia A, Junquera J, Ordejon P, Sanchez-Portal D (2002) J Phys Cond Matt 14:2745–2766.
- [2] Ordejon P, Artacho E, Soler JM (1996) Phys Rev B 53:R10441-R10444
- [3] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- [4] Perdew J P, Wang Y (1992) Phys. Rev. B 45 13244-13249.
- [5] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Phys Rev Lett 77:3865–3868
- [6] Troullier N and Martins J L (1991) Physical review B, 43(3) 1993-2006.
- [7] Kleinman L and Bylander D M (1982) Phys. Rev. Lett., 48(20):1425–1428
- [8] Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Martín R M, Ordejón P, Sánchez-Portal D, and Soler J M, (2006) User's guide, SIESTA 2.0
- [9] Monkhorst H J, Pack J D (1976) Phys. Rev. B, 13:5188–5192
- [10] Junquera J, Paz O, Sánchez-Portal D and E. Artacho E (2001) Phys. Rev. B 64(23), 235111.

**Chapitre 3 :**

**Propriétés structurales,  
électroniques et magnétiques  
des clusters de titane pur  $\text{Ti}_{n+1}$   
et dopé  $\text{FeTi}_n$**

## Chapitre 3 : Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de titane pur $Ti_{n+1}$ et dopé $FeTi_n$

### 3.1. Introduction :

Au cours des quatre dernières décennies, les clusters des semi-conducteurs et des métaux de transition ont été intensivement étudiés en raison de leurs propriétés spécifiques et de leur utilisation potentielle dans les matériaux optoélectroniques et d'autres domaines des nanotechnologies. Les recherches sur les clusters de métaux de transition présentent un énorme défi pour la prédiction expérimentale et computationnelle en raison de leurs structures électroniques compliquées causée par la présence des électrons de la sous couche d (incomplète) [1-5] cela conduit à des efforts impressionnants pour une meilleure compréhension de leurs propriétés. D'après les études menées pour étudier leur évolution structurale et leurs différentes propriétés, il a été constaté que ces propriétés peuvent différer considérablement de celles de l'état massif [6] mais qu'elles peuvent en partie reproduire ces comportements au cours de leur croissance en fonction de leur taille et de leur évolution vers l'état massif. Le titane étant un élément typique des métaux de transition de configuration électronique ( $[Ar] 3d^2 4s^2$ ) avec seulement deux électrons 3d, fait l'objet d'intenses études vue son utilisation et application dans de nombreux domaines notamment l'aérospatiale et l'aéronautique, la nano-électronique, la médecine, etc [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Cependant, moins d'attention a été accordée aux petits clusters  $Ti_n$  comparée aux autres métaux de transition. Un intérêt intense est porté aussi au dopage des clusters de titane par un atome de métal de transition. Son étude peut mener à un changement considérable des propriétés chimiques et physiques et à une modification des structures de ces systèmes dopés [3, 8–11, 15–17].

Le but de ce travail est d'étudier en utilisant l'approche ab initio et la DFT les différentes propriétés des clusters de titane de petites tailles dopés par un atome de fer. A savoir de nombreuses études récentes ont rapporté l'importance de l'atome de Fe dans la stabilisation des structures métalliques et semi-conductrices et que les alliages Ti-Fe ont de bonnes propriétés physiques [17] et d'importantes propriétés photocatalytiques [18]. Aussi, les alliages Fe-Ti sont très importants dans le traitement de la pollution par certains éléments chimiques et de leurs dommages écologiques, comme l'antimoine Sb [19]. Par conséquent, les géométries, les stabilités, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters  $Ti_n$  et  $FeTi_n$  ( $n = 1-10$ ) seront étudiées. Nous espérons que nos résultats fourniront des lignes directrices puissantes pour

d'autres études et seraient utiles pour comprendre l'effet de l'introduction d'impuretés de métal de transition sur les cages métalliques et semi-conductrices et ses propriétés.

### 3.2. Etat de l'art et propriétés des clusters de titane :

Afin d'explorer et comprendre le comportement structural, électronique et magnétique de ces clusters pur et dopé, un certain nombre d'études théorique [2, 5, 8-11, 21,22] et expérimentales [1, 23-26] ont été rapportées. Dans le cadre de l'expérimental, on peut citer les travaux de Lian et al. [23] qui ont utilisé la dissociation induite par collision pour  $Ti_n^+$  ( $n = 2-22$ ) en se servant d'un spectromètre de masse à faisceau guidé. Ils ont constaté que l'évolution de l'énergie de dissociation avec la taille montre des pics locaux importants à  $n = 7, 13$  et  $19$ . Sakurai et al. [24] en utilisant une spectrométrie de masse TOF pour  $Ti_n$  clusters jusqu'à 30 atomes ont trouvé que  $Ti_7, Ti_{13}, Ti_{15}, Ti_{19}$  et  $Ti_{25}$  étaient les nombres magiques. Avec des spectres de photoélectrons anioniques, Wu et al. [1] montrent pour les clusters  $Ti_n^-$  ( $n = 3-65$ ) que la bande 3d apparaît à  $n = 8$  puis s'élargit et évolue vers celle du massif. Avec la technique d'ionisation résonnante par deux-photons, Doverstål et al. [26] ont étudié le dimère de Ti et ont trouvé une longueur de liaison de  $1,9429 \pm 0,0013 \text{ \AA}$ . Neukermans et al. [27, 28], en se basant sur les expériences de photo-fragmentation, ont étudié la stabilité des clusters  $Au_nX^+$  dopés par des atomes à 3d de Sc à Ni et des clusters  $Au_nX_m$  ( $X = Sc, Ti, Cr, Fe$ ). Kim et al. [29] ont étudié des nanoparticules de Ti-Cr. Koyasu et al. [30] ont prouvé expérimentalement, en utilisant la spectroscopie de masse et de photoélectrons la grande stabilité des clusters  $MSi_{16}$ , tandis que Furuse et al. [31] ont étudié les  $MSi_{16}^-, MGe_{16}^-, MSn_{16}^-$  et  $MPb_{16}^-$  et ont confirmé la stabilité exceptionnelle de  $MSi_{16}$ .

Dans le cadre théorique, Anderson [32] a étudié avec les premiers calculs orbitaux moléculaires de Hückel les propriétés des clusters  $Ti_{2-6}$ . Wei et al. [33], en utilisant la DFT et l'approche LSDA, ont étudié les propriétés des clusters  $Ti_n$  ( $n = 2-10$ ). Ils ont découvert que  $Ti_7$  avec une bonne stabilité est un nombre magique. Zhao et al. [21] ont étudié les propriétés de  $Ti_n$  ( $n = 2-14, 19$  et  $55$ ) en utilisant la méthode du pseudopotentiel ultra-doux à onde plane et l'approche GGA. Ils ont trouvé un modèle de croissance pentagonale pour les clusters et une convergence rapide des bandes de la densité d'état électronique vers celle du massif. En utilisant la GGA, Castro [22] a exploré les propriétés des petits clusters  $Ti_n^-$  et  $Ti_n$  ( $n = 3-8$  et  $13$ ). Les structures des  $Ti_n$  ( $n = 2-5$ ) ont été également élaborées par Duet al. [2]. Salazar-Villanueva [34] a étudié la structure des clusters  $Ti_n$  ( $n = 2-15$ ), et ont identifié les nombres magiques  $n = 7, 13$  et  $15$ . Lee et al. [35] ont exploré la stabilité des clusters de titane en tenant compte de la polarisation de spin et de la distorsion structurale. Medina et al. [4] ont étudié les propriétés magnétiques

des clusters  $Ti_n$  ( $n = 2-13$ ). En utilisant un algorithme génétique, Lazauskas et al. [36] ont élaboré la surface d'énergie potentielle (PES) pour les petits clusters  $Ti_n$  ( $n = 2-32$ ). Sun et al. [5] ont étudié l'évolution en fonction de la taille des propriétés électroniques des clusters  $Ti_n$  ( $n = 2-20$ ) et le mécanisme de stabilisation des clusters  $Ti_n$  avec  $n = 3, 4, 5, 7, 13, 15$  et  $19$  [20]. Le même auteur et ses collaborateurs ont également étudié les propriétés magnétiques et structurales des agrégats de  $Ti_{12}M$  ( $M = Sc$  à  $Zn$ ) [11] et  $Ti_{n-x}Al_x$  ( $n = 2-8, 13, x = 0-n$ ) [13], en utilisant l'approche DFT. D'autres auteurs s'intéressent également aux propriétés des clusters de titane dopés tels que  $Ni_xTi_y$  ( $x + y \leq 5$ ) [3],  $Ti_nP$  ( $n = 1-12$ ) [14],  $Au_nTi$  ( $n = 1-9$ ) [16],  $Ti-Ni$  [9, 10],  $Pt_{x-y}M_y$  ( $M = Ti, V$ ) [16], et  $Ga_nTi_n$  ( $0, \pm 1$ ) ( $n = 1-10$ ) [37].

### 3.3. Résultats et discussion :

Nous allons présenter et discuter les différents résultats obtenus lors de nos simulations. Nos calculs ab initio-DFT ont été effectués dans l'approximation de la fonction d'échange – corrélation GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [38]. Les paramètres de simulation sont décrits au chapitre (2). Dans ce qui suit nous allons rapporter une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de Titane  $Ti_{n+1}$  ( $n=1$  à  $10$ ). En soulignant que ses trois paramètres (propriétés), en physique des clusters sont interdépendants (es) et fortement liés (es).

#### 3.3.1. DFT et petits agrégats :

Les clusters par définition sont des associations d'atomes dont le nombre varie de quelques unités à quelques dizaines de milliers, ces particules n'ont plus les propriétés des atomes et pas encore celles des solides massifs. La maîtrise de ces clusters dans un domaine de taille compris entre 1 et 10 nanomètres devient l'une des clés pour comprendre les propriétés particulières de systèmes aux échelles intermédiaires entre la phase atomique et la matière condensée. La construction de ces clusters est obtenues par accréation d'atome par atome afin de les étudier dans un domaine de taille où chaque atome compte et d'assimiler ainsi l'évolution de leurs propriétés (structurales, électroniques, magnétiques...).

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés au cluster de titane de petite taille allant à 11 atomes. Après avoir optimisé différentes structures, uniquement, les meilleures structures relaxées ont été prises. Sachant que les clusters en général, sont connus pour avoir des structures et des compositions bien déterminées, ils comportent un nombre important d'isomères avec des énergies souvent dégénérées et ce nombre augmente rapidement avec le nombre d'atomes. Donc, pour bien prédire les structures géométriques des clusters, il est nécessaire d'explorer

toutes les configurations géométriques possibles en cherchant la structure qui correspond à une énergie plus basse, ce qui est difficile à réaliser surtout pour les clusters de grandes tailles. Les structures géométriques sont choisies par référence à des résultats connus sur des systèmes comparables ou par intuition physique. Dans notre travail, c'est cette dernière démarche qui a été suivie. En précisant que nous nous sommes limités à présenter quatre isomères au maximum pour chaque clusters dans toute la suite du manuscrit.

### 3.3.2. Propriétés structurales des clusters de Titane purs $Ti_{n+1}$ ( $n=1$ à $10$ ) :

En physique des clusters, l'étude de leurs propriétés qui leur sont associées repose sur la détermination préalable de leurs structures géométriques fondamentales. Dans nos calculs, celles-ci sont obtenues par la méthode de dynamique moléculaire avec la technique du recuit simulé (voir chapitre 1). L'étude de ces propriétés commence toujours par une analyse structurale de leurs géométries basée, principalement, sur la forme des clusters, leurs symétries et leurs distances inter atomiques. Mais avant de procéder à cette étude, nous testons d'abord la validité de notre méthode de calcul en présentant nos résultats obtenus pour les dimères  $Ti_2$  et  $Fe_2$  et les comparer avec d'autres calculs disponibles en littérature. La distance interatomique Ti-Ti calculée ici pour  $Ti_2$  avec la symétrie  $D_{\infty h}$  est de  $2.05 \text{ \AA}$  et pour le dimère  $Fe_2$  de symétrie  $D_{\infty h}$ , la longueur de liaison Fe-Fe calculée est de  $2.126 \text{ \AA}$  ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus auparavant comme indiqués au tableau (3.1) et qui confirme ainsi la fiabilité de nos calculs. Cependant la valeur de  $2.05 \text{ \AA}$  pour le  $Ti_2$  est lointaine de la valeur expérimentale  $2.95 \text{ \AA}$  pour hcp-Ti réseau hexagonal compact à l'état massif [39] suggérant que les propriétés de ces clusters sont significativement différentes de celles des propriétés globales du titane. La valeur de l'énergie de cohésion  $E_b$  calculée dans notre travail pour  $Ti_2$  vaut  $1.450 \text{ eV/atome}$  très proche de la valeur expérimentale  $1.54 \text{ eV/atome}$  [40].

**Tableau 3.1 :** Comparaison de nos résultats pour la longueur de liaison des dimers  $Ti_2$  et  $Fe_2$  avec les valeurs expérimentales et théoriques précédentes.

<i>Dimère</i>	<i>Notre travail</i>	<i>Valeur théorique</i>	<i>Valeur expérimentale</i>
$Ti_2$	2.059	1.98 <sup>a</sup> , 1.971 <sup>b</sup> , 1.969 <sup>c</sup> , 1.951 <sup>d</sup> , 1.95 <sup>a</sup> , 1.944 <sup>e</sup>	1.97 <sup>f</sup> , 1.945 <sup>g</sup> , 1.943 <sup>h</sup>
$Fe_2$	2.126	2.22 <sup>i</sup> , 2.15 <sup>j</sup> , 2.10 <sup>k</sup> , 2.04 <sup>l</sup> , 2.003 <sup>m</sup>	2.020 ± 0.2 <sup>n</sup> , 1.87 <sup>o</sup>

<sup>a</sup>From Ref.[4], <sup>b</sup>From Ref.[13], <sup>c</sup>From Ref.[34], <sup>d</sup>From Ref.[11], <sup>e</sup>From Ref.[5], <sup>f</sup>From Ref.[41], <sup>g</sup>From Ref.[35], <sup>h</sup>From Ref.[26], <sup>i</sup>From Ref. [42], <sup>j</sup>From Ref.[43], <sup>k</sup>From Ref.[44], <sup>l</sup>From Ref.[45], <sup>m</sup>From Ref.[46], <sup>n</sup>From Ref.[47], <sup>o</sup>From Ref.[48]

Plusieurs paramètres physiques ont été aussi calculés pour bien décrire les structures de plus basse énergies et leurs isomères représentées sur la figure (3-1), à savoir l'énergie de cohésion par atome  $E_b$  (de l'anglais *binding energy*) qui est une information accessible directement à partir de l'énergie totale du système. Elle est donnée par la formule :

$$E_b[Ti_{n+1}] = [(n + 1)E(Ti) - E(Ti_{(n+1)})]/(n + 1) \quad (1)$$

Où  $E$  représente les énergies totales des systèmes correspondants et  $(n+1)$  désigne le nombre d'atomes que contient le cluster. La valeur plus basse (plus grande en valeur absolue) de ce paramètre correspond à la meilleur structure d'équilibre. Les autres paramètres seront définis au fur et à mesure dans la thèse.

Il est bien connu que la forme géométrique (structure) des clusters influe considérablement sur leurs propriétés physiques et que pour une taille  $n$  donnée, ces propriétés peuvent être complètement changées en modifiant les positions relatives des atomes. Donc, la détermination de ces structures d'équilibre constitue la base fondamentale dans l'étude du cluster et conditionne fortement la qualité des analyses ultérieures selon que toutes les géométries possibles auront été prises, relaxées rigoureusement ou non. Vu qu'ici, la taille des clusters est limitée à 11 atomes, il nous a été possible d'explorer délicatement presque toutes les configurations plausibles à une, à deux et trois dimensions (1D, 2D et 3D) pour chaque taille sans exclure la possibilité d'existence d'autres structures plus stables que celles trouvées dans

notre étude. Nous allons présenter, seulement, les meilleures structures pour chaque taille de cluster sélectionnées sur la base de l'énergie de cohésion (par atome) la plus grande en valeur absolue (formule 1). Les résultats concernant  $Ti_2$  ont été discutés ci-dessus.

Le tableau 2 donne les résultats de calcul des groupes ponctuels des énergies de cohésion  $E_{b0}$  par atome (eV/atome), *HOMO-LUMO* gap  $E_g$  (eV), distances interatomiques  $a_0(\text{Å})$ , potentiel d'ionisation vertical  $IP$  (eV), Affinité électronique  $EA$  (eV), dureté chimique  $\eta$  (eV) et le moment magnétique  $\mu$  ( $\mu_B$ /atome) des structures les plus stables des clusters de titane pur  $Ti_{n+1}$  ( $n = 1-10$ ). La figure 1 montre les structures géométriques les plus stables des clusters de titane pur  $Ti_{n+1}$  ( $n = 1-10$ ) avec leurs symétries ainsi que leurs isomères classés par ordre décroissant des énergies. Un grand nombre de ces structures obtenues sont en bon accord avec celles citées dans les travaux précédents. Les autres résultats obtenus pour cette partie sont représentés dans le tableau 2. Il est intéressant de connaître la tendance générale de croissance de la structure des petits clusters de titane. Comme on peut le voir sur la figure (3-1), la plus part des structures plus stable de  $Ti_{n+1}$  peuvent être obtenues en ajoutant un atome à la structure plus stable précédente. Ce mode est désigné brièvement par règle « +1 » [5,33] car la structure plus stable  $Ti_{n+1}$  provient de celle de  $Ti_n$  sans subir de modifications significatives. Cependant, ce modèle de croissance peut être interrompu pour quelques tailles  $n+1$  ( $Ti_6$ ,  $Ti_8$ ). Où la structure, par exemple, la plus stable  $Ti_6$ -a avec la symétrie ( $C_{2v}$ ) ne provient pas par l'ajout d'un atome à la structure la plus stable de  $Ti_5$ -a avec la symétrie ( $C_{4v}$ ) mais par optimisation d'une autre nouvelle structure qui est un antiprisme trigonale. Cette rupture dans ce mode de croissance est lié à la stabilité du cluster comme montré sur la figure (3-3). On voit bien que pour les tailles  $n+1 = 2,3,4$  ( $n+1 < 5$ ), les structures les plus stables adoptent la forme plane tandis que les structures tridimensionnelles dominent à partir de  $n+1=5$ . Aussi, pour les structures à deux dimensions 2D la prédominance des bases hexagonales avec un atome central est remarquable ce qui peut être interpréter par la forme du réseau hexagonal compacte du titane à l'état massif. Où, on trouve la configuration atomique la plus stable pour  $Ti_4$  est un losange légèrement distordu avec une différence d'énergie de cohésion de 0.17 eV par apport à la structure carrée  $Ti_4$ -c classée en troisième position après  $Ti_4$ -b obtenue par relaxation de la structure initiale d'un triangle en lui ajoutant un atome selon l'axe  $x$  qui lui aussi a préféré la forme losange distordu avec une énergie de cohésion de 2.024 eV supérieure à celle de  $Ti_4$ -b de 0.165eV. La même tendance peut être observée pour d'autres configurations. Une analyse similaire est citée par d'autres auteurs comme Zhao. J, Wei. SH et M.Salazar-Villanueva. M [22, 33, 34]. On voit aussi une préférence pour un arrangement pentagonal des atomes de Ti dans l'accroissement

des clusters à partir de  $n \geq 6$ , discussion qui a été adaptée aussi par d'autres auteurs [21, 34]. Les structures linéaires et triangulaires sont considérées pour le trimère  $Ti_3$  où on trouve trois isomères. La structure la plus stable, a une forme triangulaire ouverte  $Ti_3$ -a, de symétrie  $C_{2v}$  et une longueur de liaison moyenne de 2.647 Å avec angle au sommet de 76.911°, même structure reportée par D. Dong et al [15].  $Ti_3$ -b de symétrie  $D_{3h}$  énergétiquement inférieure à  $Ti_3$ -a de 0.142 eV/atome, cette structure est reportée par d'autres auteurs citons : Medina et al Zhao et al, S.H. Wei, al, M. Salazar-Villanueva et al and Sh. Shi et al [4, 21,33,34, 37]. Pour le tétramère  $Ti_4$ , l'isomère le plus stable est un losange légèrement distordu de symétrie  $C_s$  avec une longueur de liaison moyenne de 2.793 Å, reporté aussi par M. Salazar-Villanueva [34] alors que d'autres auteurs l'ont cité mais pas comme la structure la plus stable [5, 21, 22]. Pour le pentamère  $Ti_5$ , de nombreuses géométries initiales ont été explorées pour trouver que la pyramide à base losange ( $C_{4v}$ ) avec 2,226 eV/atome est la structure d'énergie la plus basse. Mais H. Sun et al, J. Zhao et al, J. Du et al et Castro et al obtiennent la structure pyramide trigonale comme structure de plus basse énergie [2, 5, 21,22]. Cependant, nos calculs montrent que cette structure est classée quatrième, comme indiqué au tableau 2. La structure la plus stable pour l'hexamère  $Ti_6$  est l'antiprisme trigonal de symétrie  $C_{2v}$  avec une énergie de 2.536 eV/atome et une longueur de liaison moyenne de 2.784 Å, les autres isomères sont reportés dans les calculs précédents [5, 21]. Pour l'heptamère  $Ti_7$ , l'antiprisme trigonal couvert  $Ti_7$ -a de symétrie  $C_1$  avec une longueur de liaison moyenne de 2.857 Å est considéré comme la structure la plus stable avec 2,622 eV/atome, non citée, auparavant, dans les calculs précédents. Ce qui est énergétiquement plus élevé de 0,030 eV/atome que la bipyramide pentagonale  $Ti_7$ -b rapportée par H. Sun et al. et J. Zaho et al [5, 21] classée dans nos calcul comme deuxième isomère. Dans le cas de l'octamère  $Ti_8$ , la structure cubique régulière  $Ti_8$ -a à haute symétrie  $O_h$  est obtenue comme la structure d'énergie la plus basse avec une longueur de liaison moyenne de 2.690 Å et une énergie de liaison de 2,554 eV/atome. Pour  $Ti_9$ , l'isomère le plus stable est de structure cubique couverte (lanterne) irrégulière  $Ti_9$ -a, de symétrie  $C_1$  avec une longueur de liaison moyenne de 2.828 Å. la structure la plus stable pour  $Ti_{10}$  est l'antiprisme carrée bicouvet  $Ti_{10}$ -a avec une symétrie  $C_s$  et une longueur de liaison moyenne de 2.848 Å et une énergie de liaison 2.946 eV/atome. Une structure similaire obtenue par J. Zhao et al [21]. Dans le cas du cluster  $Ti_{11}$  nos calculs suggèrent que l'isomère  $Ti_{11}$ -a de structure compacte quasi-sphérique avec un atome central, une symétrie  $C_1$  et une énergie de liaison de 3,069 eV/atome est la meilleure structure.



**Tableau 2 :** groupes ponctuels , énergies de cohésion  $E_b$  par atome (eV/atome), *HOMO-LUMO* gap  $E_g$  (eV), distances interatomiques  $a_0(\text{Å})$ , potentiel d'ionisation vertical  $IP$  (eV), Affinité électronique  $EA$  (eV), dureté chimique  $\eta$  (eV) et le moment magnétique  $\mu$  ( $\mu_B$ /atome ) des structures les plus stables des clusters de titane pur  $Ti_{n+1}$  (  $n = 1-10$ ).

Cluster size (n)	Point group	$E_b$ (eV/atom)	$E_g$ (eV) (eV)	$a_0(\text{Å})$	VIP(eV)	VEA(eV)	$\eta$ (eV)	$\mu(\mu_B/\text{atom})$
2	$D_{\infty f}$	1.450	0.022	2.059	5.203	0.050	5.152	3.0
3	(a) $C_{2v}$	1.883	0.555	2.647	5.221	0.682	4.539	3.3
	(b) $D_{3h}$	1.741	0.843	2.383	5.257	0.053	5.204	2.7
	(c) $D_{\infty f}$	1.696	0.238	2.517	5.261	0.393	4.868	3.3
4	(a) $C_s$	2.029	0.808	2.793	5.118	0.027	5.090	2.5
	(b) $D_{2h}$	2.024	0.678	2.840	5.622	0.532	5.090	2.5
	(c) $D_{4h}$	1.859	0.284	2.458	4.436	0.709	3.728	2.6
5	(a) $C_{4v}$	2.226	0.459	2.640	5.763	0.203	5.559	2.0
	(b) $C_{4v}$	2.225	0.459	2.641	5.756	0.196	5.560	2.0
	(c) $C_1$	2.197	0.591	2.794	6.643	1.138	5.505	2.0
	(d) $D_{3h}$	2.152	0.558	2.632	5.666	0.172	5.493	1.2
6	(a) $C_{2v}$	2.536	0.391	2.784	5.514	0.321	5.192	2.0
	(b) $D_{2h}$	2.532	0.355	2.748	7.917	2.109	5.808	2.3
	(c) $O_h$	2.513	0.460	2.758	7.826	2.036	5.790	2.3
	(d) $C_1$	2.493	0.418	2.883	7.826	2.148	5.678	1.7
7	(a) $C_1$	2.622	0.331	2.857	6.508	0.609	5.899	1.7
	(b) $D_{5h}$	2.592	0.410	2.774	7.434	1.537	5.896	1.1
	(c) $D_{2h}$	2.393	0.529	2.902	7.412	1.431	5.981	2.0
	(d) $C_1$	2.371	0.382	2.787	7.390	1.991	5.400	2.9
8	(a) $O_h$	2.554	0.654	2.690	6.718	1.123	5.596	2.7
	(b) $C_1$	2.453	0.322	2.813	8.730	3.582	5.148	3.2
	(c) $C_s$	2.444	0.493	2.881	7.613	2.037	5.576	2.8
	(d) $C_2$	2.439	0.549	2.891	8.449	2.881	5.568	3.0

9	(a) $C_1$	2.808	0.403	2.828	8.804	3.322	5.482	2.2
	(b) $C_s$	2.788	0.239	2.875	8.824	3.078	5.746	2.0
	(c) $C_1$	2.785	0.343	2.930	10.342	5.081	5.261	2.4
	(d) $C_s$	2.774	0.346	2.843	9.078	3.425	5.653	2.4
10	(a) $C_s$	2.946	0.371	2.848	14.031	8.486	5.546	3.3
	(b) $C_1$	2.888	0.261	2.893	9.494	4.077	5.417	2.4
	(c) $C_1$	2.825	0.293	2.863	10.269	5.121	5.148	2.8
	(d) $D_{4h}$	2.728	0.547	2.794	8.696	2.740	5.841	2.8
11	(a) $C_1$	3.069	0.255	2.859	13.117	7.259	5.857	2.0
	(b) $C_1$	2.996	0.356	2.866	10.878	4.926	5.951	1.8
	(c) $D_{4h}$	2.958	0.251	2.864	11.418	5.509	5.909	2.2
	(d) $C_1$	2.895	0.212	2.908	11.371	5.978	5.393	2.9

Nos résultats montrent que pour les structures planes, la configuration de la majorité des structures des clusters de titane sont générés par une distribution hexagonale des atomes dans un espace bidimensionnel similaire au titane massif. Bien qu'à trois dimensions les clusters optent pour des arrangements pentagonaux et des structures de plus en plus compactes avec une tendance à atteindre la forme quasi-sphérique avec un atome au cœur. La présence d'un atome au cœur augmente la stabilité des clusters [49, 50].

### 3.3.3. Propriétés structurales des clusters de Titane dopés par un atome de Fer $FeTi_n$ ( $n=1$ à $10$ ) :

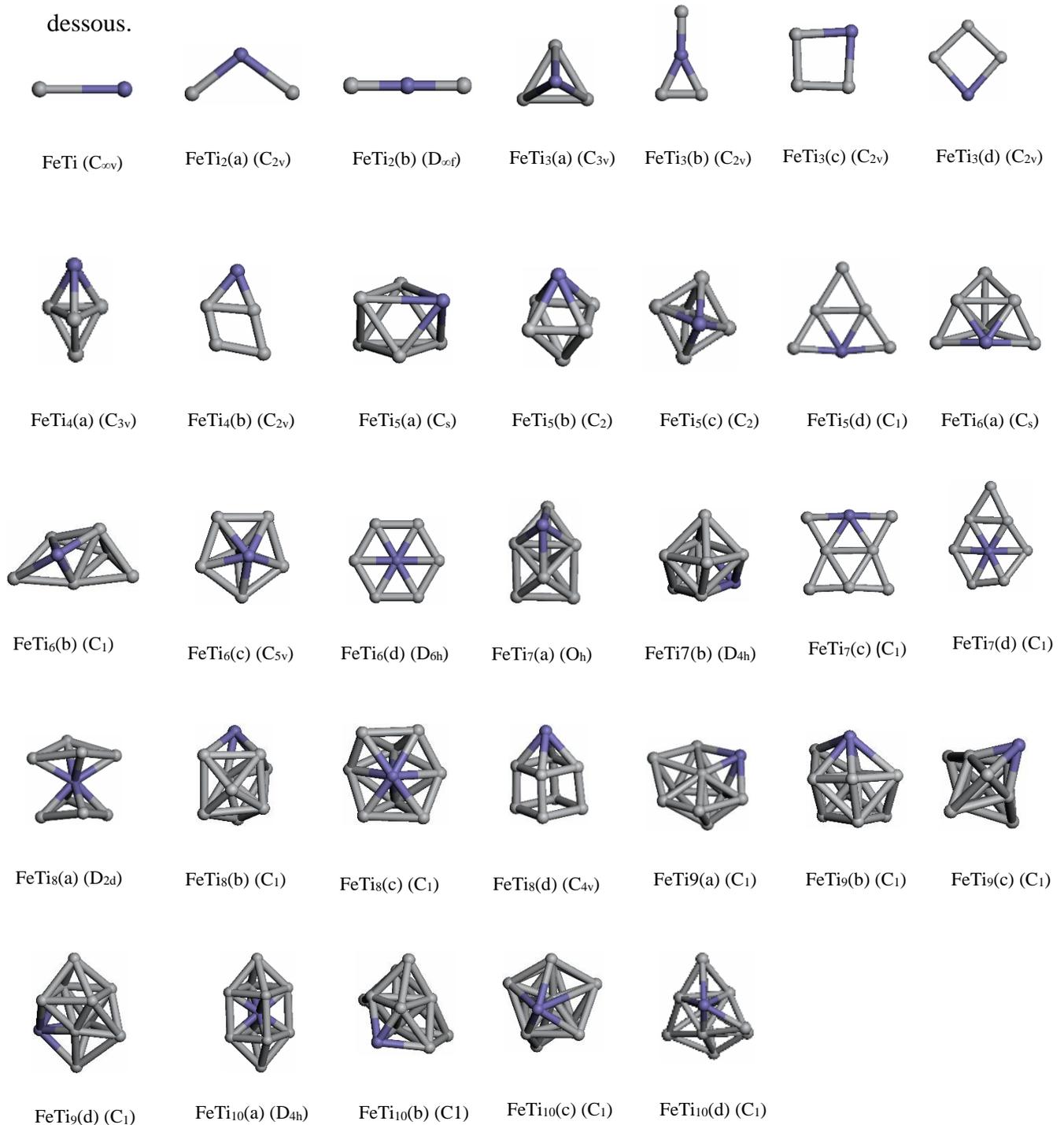
Dans cette section, on vise à comprendre l'influence d'un atome de fer sur les clusters de titane en étudiant les différentes propriétés des clusters  $FeTi_n$  qui seront comparés à celle des clusters de titane pur en notant bien, à notre connaissance, la rareté des travaux de dopage par l'atome de fer. Donc on cite ici les quelques études trouvées dans la littérature. Théoriquement, on apporte les travaux de S. Frota-Pessôa et al [51] et ceux de A. Metz et S. Frota-Pessôa [52] qui ont déterminé la structure électronique autour des impuretés interstitielles [51] (et substitutionnelles [52]) Fe dans Sc, Y, Ti et Zr *hcp* [51] et Zr, Ti, et Hf *hcp* [52] qui ont trouvé que le Fe substitutionnel est fortement magnétique, tandis que le Fe interstitiel est non magnétique. W. Zhou [53] et al et Korsunskii et al. [54] ont étudié les compositions de phase

des alliages  $Ti_{1-x}Fe_x$  ( $x = 0,0005, 0,002$ ) par la méthode de SQS (Structure spéciale quasi-aléatoire / Special quasi-random). Ils ont trouvé en calculant les structures électroniques, que l'ajout croissant d'atome de Nb, Mo, Fe et Co affaiblit la liaison de type covalente du système hcp et renforce la liaison métallique du système bcc. J. Song et al [55] ont étudié les propriétés structurales et électroniques des système  $Ti_{0,98}X_{0,02}$  et l'effet du métal de transition  $X = Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Pd, Rh, Ru, Tc, et Zn$  sur la stabilité du système  $\beta$ -titane par le biais de la DFT. H.Sun et al [11] ont étudié les propriétés magnétiques et structurales de l'icosaèdre  $Ti_{12}M$  ( $M = Sc \text{ à } Zn$ ) et l'effet de l'atome dopant sur la stabilité du cluster par l'approche DFT. Expérimentalement on mentionne le travail Y. Kobayashi et al [56] qui ont préparé des nanoparticules intermétalliques pures de TiFe (45 nm) par une méthode chimique utilisant du  $Fe(NO_3)_2$  et du  $TiO_2$  peu coûteux comme précurseurs dans un mélange LiCl–CaH<sub>2</sub> fondu. Bien qu'il existe d'autres travaux sur les clusters de titane dopés par d'autres matériaux [3, 9, 10, 37] qu'on essaiera de voir dans le chapitre 4 où on exposera notre étude comparative pour nos clusters de titane purs et de titane dopés respectivement par le fer, le nickel et le cobalt. Pour avoir des clusters  $FeTi_n$ , nous avons substitué un atome de Ti par un atome de fer dans les isomères du cluster pur  $Ti_{n+1}$ . Puis nous avons procédé de nouveau à une nouvelle relaxation pour obtenir de nouvelles structures des clusters dopés. Les meilleures structures obtenues pour chaque taille ainsi que leurs isomères sont représentées dans la figure (3.2), classés par ordre décroissant selon leur énergie de cohésion. Les autres résultats sont listés au tableau (3.3). On constate bien que plusieurs structures similaires aux structures dans le titane pur ont été retrouvées avec quelques distorsions enregistrées et d'autres nouvelles structures sont apparues. Les clusters de plus basses énergies ainsi que leurs isomères pour les petites tailles  $n < 5$  optent pour des structures linéaires et planes à l'exception de  $FeTi_2$ -a où le cluster à forme tétraèdre (pyramide à base triangulaire) trouvée comme structure plus stable figure- (3.2). On voit aussi que pour les structures les plus stables, l'atome de fer occupe préférentiellement la position près ou à la surface des clusters à l'exception de  $FeTi_8$ -a et  $FeTi_{10}$ -a en plus de quelques isomères des autres tailles :  $FeTi_2$ -b,  $FeTi_3$ -b,  $FeTi_6$ -d,  $FeTi_7$ -d,  $FeTi_8$ -a où l'atome Fe occupe le centre du cluster et forme un maximum de liaison. Ce qui est bien compatible avec la courbe de l'énergie de cohésion figure (3.3) où on constate un léger pic à  $n=8$  et 10 désignant une bonne stabilité de ces clusters. On passe maintenant à la description détaillée des structures  $FeTi_n$  obtenues. Pour le dimère  $FeTi$ , la longueur de liaison Fe-Ti est de 2,941 Å plus grande que celle du dimère  $Ti_2$  de 0.882 Å. La structure la plus stable pour  $FeTi_2$  est de forme similaire à  $Ti_3$  avec une longueur de liaison Fe-Ti de 2,887 Å plus large que longueur de liaison Ti-Ti dans le pur de 0.241 Å et inférieur en énergie de cohésion de 0.647 eV/atome avec un angle au

sommet de  $104.603^\circ$  où l'atome de Fe se situe ; la symétrie obtenue est  $C_{2v}$ . Pour  $FeTi_3$ , la structure d'énergie la plus basse est une pyramide à base triangulaire (tétraèdre) de symétrie  $C_{3v}$  avec une énergie de liaison de 1,752 eV/atome plus petite que celle de l'état fondamental du  $Ti_4$  de 0.277 eV. Les longueurs de liaison Ti-Ti et Fe-Ti sont respectivement de 2.363 et 2.706 Å. Dans le cas du cluster  $FeTi_4$ , un tétraèdre coiffé avec une énergie de liaison de 1,949 eV/atome et  $C_{3v}$  pour la symétrie est trouvé comme le meilleur isomère ; les longueurs de liaison calculées sont 2.538 Å pour Ti-Ti et 2.694 Å pour Fe-Ti. La structure de plus basse énergie  $FeTi_5$  est un prisme trigonal légèrement distordu de symétrie  $C_s$  et de longueur de liaison de 2.703 Å pour Ti-Ti et 2.854 Å pour Fe-Ti. Son énergie de cohésion est 2.322 eV/atome inférieur à celle de l'isomère pur correspondant de 0.214 eV. Dans le cas de  $FeTi_6$ , nos calculs montrent que la structure pyramidale à base triangulaire tri-coiffée (à trois coiffes) est la plus stable avec la symétrie  $C_s$ . Son énergie de cohésion est de 2.437 eV/atome alors que les longueurs de liaison moyennes pour Ti-Ti et Fe-Ti sont 2.877 Å et 2.831 Å respectivement. L'atome Fe est situé à la surface de la cage du cluster et hautement coordonné à tous les autres atomes de Ti du système. L'isomère d'énergie la plus basse pour  $FeTi_7$  peut être décrite par la composition de deux structures rectangulaire et tétragonale bi-coiffées avec une symétrie  $O_h$ . Son énergie de cohésion est de 2,576 eV/atome plus grande, seulement, de 0,041 eV/atome que celle de son premier isomère  $FeTi_7$ -b de symétrie  $D_{4h}$  et de 0.04 eV/atome que celle du cluster pur correspondant  $Ti_8$  -voir figure 3. Pour  $FeTi_8$ , la structure la plus stable est composée de deux pyramides à base tétragonale déformées avec une haute symétrie  $D_{2d}$  et une énergie de cohésion de 2,786 eV/atome inférieure à celle de  $Ti_9$  uniquement de 0.016 eV/atome, voir figure (3.3). L'atome Fe est fortement coordonné et se stabilise au centre du cluster. La structure la plus stable pour  $FeTi_9$  est une structure compacte quasi-sphérique de symétrie  $C_1$  où l'atome Fe en position périphérique, son énergie de cohésion est de 2,792 eV/atome inférieure celle du cluster  $Ti_{10}$  dans le pur par 0.021 eV/atome. Dans le cas de  $FeTi_{10}$ , la structure d'énergie la plus basse est une structure cubique centrée bi-coiffée (à deux chapeaux) de haute symétrie  $D_{4h}$  et 2.925 eV/atome d'énergie de cohésion avec un atome de Fe encapsulé au centre de la cage de titane. La position centrée et le nombre de coordination élevé de l'atome de Fe peuvent être à l'origine de la bonne stabilité de cette structure.

On voit bien que dans la plupart des structures des clusters  $FeTi_n$ , l'atome Fe se coordonne au maximum avec les atomes de Ti. Ce comportement augmente à mesure que la taille du cluster augmente et cela peut être attribué au fait que les atomes de Ti et Fe ont des couches d partiellement remplies. On remarque aussi, d'après les tableaux (3.2), (3.3) et la

figure (3.10), que les distances de liaisons moyennes pour les clusters de  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ont une tendance à augmenter, avec un mode oscillatoire en dents de scie, en fonction de la taille  $n$  et que ce dopage induit des relaxations significatives sur les structures optimisées. Ces deux paramètres géométriques peuvent avoir des conséquences directes sur l'hybridation entre les atomes de Fe et de Ti et affecter considérablement les propriétés électroniques et magnétiques de ces clusters. Une discussion sur ces propriétés des structures les plus stables sera exposée ci-dessous.



**Figure 3.2 :** Structures de plus basse énergie des clusters de  $FeTi_n$  ( $n=1-10$ ) et leurs isomères.

**Tableau 3.3 :** groupes ponctuels , énergies de cohésion  $E_b$  par atome (eV/atome), *HOMO-LUMO* gap  $E_g$  (eV), distances interatomiques  $a_0$ (Å), potentiel d'ionisation vertical  $IP$  (eV), Affinité électronique  $EA$  (eV), dureté chimique  $\eta$  (eV) et le moment magnétique  $\mu$  ( $\mu_B$ /atome ) des structures les plus stables des clusters  $FeTi_n$  (n = 1-10).

Cluster size (n)	Point group	$E_b$ (eV/atom)	$E_g$ (eV)	$a_0$ (Å)		VIP(eV)	VEA(eV)	$\eta$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ /atom)
				Ti-Ti	Ti- Fe				
1	$C_{\infty v}$	0.868	0.991	/	2.941	6.844	0.776	6.067	3.7
2	(a) $C_{2v}$	1.236	0.320	/	2.887	9.580	1.452	8.128	3.3
	(b) $D_{\infty f}$	1.101	0.655	/	2.458	8.832	0.334	8.497	3.3
3	(a) $C_{3v}$	1.752	0.458	2.363	2.706	5.929	0.226	5.703	2.0
	(b) $C_{2v}$	1.585	0.505	2.448	2.760	6.981	1.412	5.570	3.0
	(c) $C_{2v}$	1.551	0.468	2.411	2.641	5.173	0.535	4.638	2.5
	(d) $C_{2v}$	1.550	0.467	2.415	2.641	5.132	0.517	4.616	2.5
4	(a) $C_{3v}$	1.949	0.640	2.538	2.694	5.706	0.092	5.614	1.6
	(b) $C_{2v}$	1.877	0.875	2.742	2.687	5.555	0.301	5.254	2.4
5	(a) $C_s$	2.322	0.598	2.703	2.854	7.853	1.484	6.369	2.3
	(b) $C_2$	2.309	0.510	2.771	2.842	7.252	1.530	5.723	2.7
	(c) $C_2$	2.292	0.517	2.748	2.812	7.181	1.434	5.748	2.7
	(d) $C_1$	2.081	0.576	2.777	2.839	8.211	4.344	3.866	3.0
6	(a) $C_s$	2.437	0.214	2.877	2.831	12.153	6.213	5.940	2.3
	(b) $C_1$	2.406	0.444	2.860	2.823	8.324	3.117	5.207	2.3
	(c) $C_{5v}$	2.345	0.293	2.754	2.727	7.351	1.783	5.568	2.0
	(d) $D_{6h}$	2.336	0.436	2.696	2.696	8.340	2.141	6.199	2.0
7	(a) $O_h$	2.576	0.543	2.785	2.890	7.697	3.182	4.515	2.5
	(b) $D_{4h}$	2.535	0.435	2.806	2.904	19.145	8.724	10.421	3.0
	(c) $C_1$	2.260	0.663	2.858	2.853	16.739	6.787	9.952	3.0
	(d) $C_s$	2.222	0.372	2.725	2.656	6.771	2.271	4.500	2.5
8	(a) $D_{2d}$	2.786	0.243	2.789	2.494	8.406	2.905	5.501	2.2
	(b) $C_1$	2.732	0.389	2.842	2.772	7.597	2.454	5.143	1.8
	(c) $C_1$	2.603	0.353	2.799	2.329	10.231	4.826	5.406	2.9
	(d) $C_{4v}$	2.468	0.384	2.679	2.792	6.672	1.226	5.446	2.4
9	(a) $C_1$	2.792	0.251	2.894	2.329	12.562	6.936	5.626	2.4
	(b) $C_1$	2.786	0.358	2.828	2.856	10.057	5.032	5.025	2.4
	(c) $C_1$	2.746	0.192	2.828	2.329	9.786	3.844	5.941	1.8
	(d) $C_1$	2.732	0.164	2.809	2.950	9.768	4.435	5.334	2.8
10	(a) $D_{4h}$	2.925	0.178	2.871	2.856	10.209	4.918	5.291	2.5
	(b) $C_1$	2.868	0.374	2.847	2.856	10.481	5.120	5.361	1.6
	(c) $C_1$	2.855	0.291	2.855	2.856	11.641	7.634	4.007	2.2
	(d) $C_1$	2.847	0.318	2.905	2.798	13.246	7.325	5.921	2.0

### 3.3.4 : Propriétés électroniques :

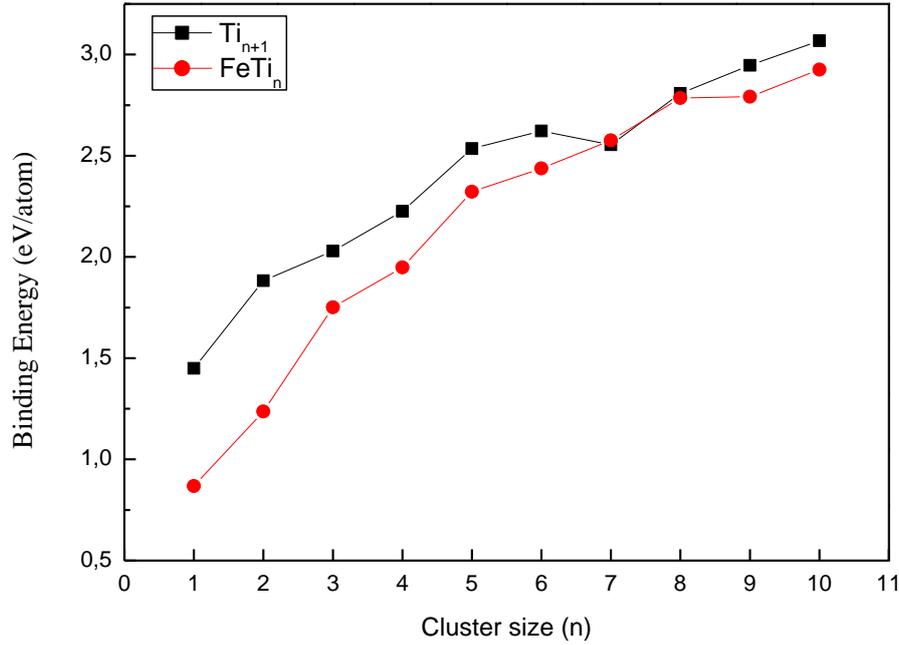
Pour vérifier la stabilité relative des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ( $n = 1-10$ ), on procède à l'analyse des valeurs de l'énergie de cohésion par atome, de la différence d'énergie de second ordre, des écarts HOMO – LUMO (la différence d'énergie entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO)), le potentiel d'ionisation verticale (VIP) et l'affinité électronique verticale (VEA). Tous ces paramètres seront discutés pour l'isomère le plus stable pour chaque valeur de  $n$ .

Afin d'avoir une idée assez précise sur la stabilité de nos clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$ , dont l'énergie de cohésion à sa part de responsabilité, nous étudions l'effet de la taille (nombre d'atome tel que  $n = 1-10$ ) sur l'énergie de cohésion par atome ( $E_b$ /atome). Rappelons tout d'abord sa formule mathématique pour les clusters purs  $Ti_{n+1}$  et dopés  $FeTi_n$  :

$$E_b[Ti_{n+1}] = [(n + 1)E(Ti) - E(Ti_{(n+1)})]/(n + 1) \quad (3.1)$$

$$E_b[FeTi_n] = [E(Fe) + nE(Ti) - E(FeTi_n)]/(n + 1) \quad (3.2)$$

Où  $E$  représente les énergies totales des systèmes correspondant. Les résultats obtenus pour les deux systèmes sont donnés dans les tableaux (3.2) et (3.3). Leurs évolutions en fonction de la taille pour les clusters les plus stables de chaque taille sont tracées dans la figure (3-3). On note l'augmentation monotone de l'énergie de cohésion à mesure que la taille  $n+1$  des clusters augmente, ce qui signifie que ces clusters gagnent continuellement de l'énergie et que leur stabilité est amplifiée au cours de leur croissance. Cette augmentation devrait se poursuivre, au fur et à mesure que la taille du cluster augmente, jusqu'à atteindre l'énergie du titane massif rapportée expérimentalement à 4,85 eV [57] où le cluster nécessite un très grand nombre d'atomes [58]. Nous pouvons également voir que l'énergie de cohésion des clusters  $Ti_{n+1}$  est supérieure à celle des clusters  $FeTi_n$ , ce qui veut dire que le dopage avec l'atome de Fe n'améliore pas la stabilité des clusters de titane dans cette gamme sauf pour  $n = 7$  et  $n = 8$  où les valeurs sont très proches de l'égalité pour ces clusters correspondant. On remarque des pics locaux dans la courbe de  $Ti_{n+1}$  à  $n = 2$  et  $n = 6$  impliquant que  $Ti_3$  et  $Ti_7$  sont plus stables que leurs voisins où  $Ti_7$  est rapporté comme un nombre magique dans les études précédentes [5, 10, 24]. De plus,  $FeTi_3$ ,  $FeTi_5$  et  $FeTi_8$  présentent des stabilités élevées par rapport à leurs autres clusters voisins.



**Figure.3.3** : Evolution de l'énergie de cohésion par atome des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ( $n=1-10$ ) en fonction de leurs taille  $n+1$ .

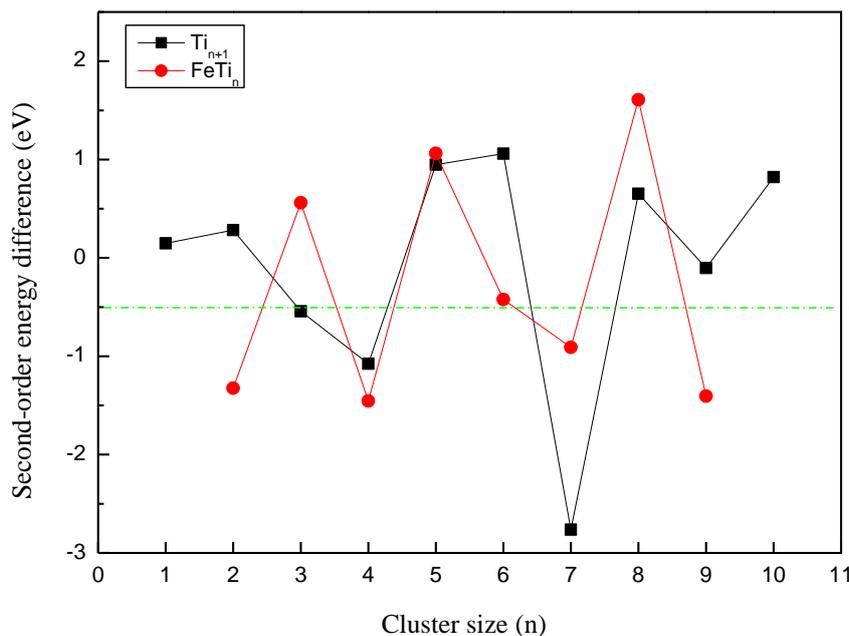
Un autre paramètre important dans la physique des clusters est la différence d'énergie d'ordre 2 ( $\Delta_2E$ ). Elle est définie par la relation suivante :

$$\Delta_2E(Ti_{n+1}) = E(Ti_{n+2}) + E(Ti_n) - 2E(Ti_{n+1}), \quad (3.3)$$

$$\Delta_2E(FeTi_n) = E(FeTi_{n+1}) + E(FeTi_{n-1}) - 2E(FeTi_n), \quad (3.4)$$

Où  $E$  représente les énergies totales des systèmes correspondant. Cette quantité reflète la stabilité relative des clusters de taille  $n$  par rapport à ses proches voisins ( $n-1$ ) et ( $n+1$ ). Les systèmes avec des valeurs de  $\Delta_2E$  positives sont plus stables que ceux avec des valeurs négatives. L'évolution de cette grandeur en fonction de la taille  $n$  est illustrée par la figure (3.4) pour les structures les plus stables des deux types de clusters purs et dopés. On remarque une valeur positive prononcée de  $\Delta_2E$  à  $Ti_7$  pour  $Ti_{n+1}$  indiquant que ce cluster a une stabilité spéciale. Ce nombre mentionné comme nombre magique lors des études expérimentales [23, 24] et sa stabilité accrue a été déjà soulignée au paragraphe précédent, voir la figure (3.3).

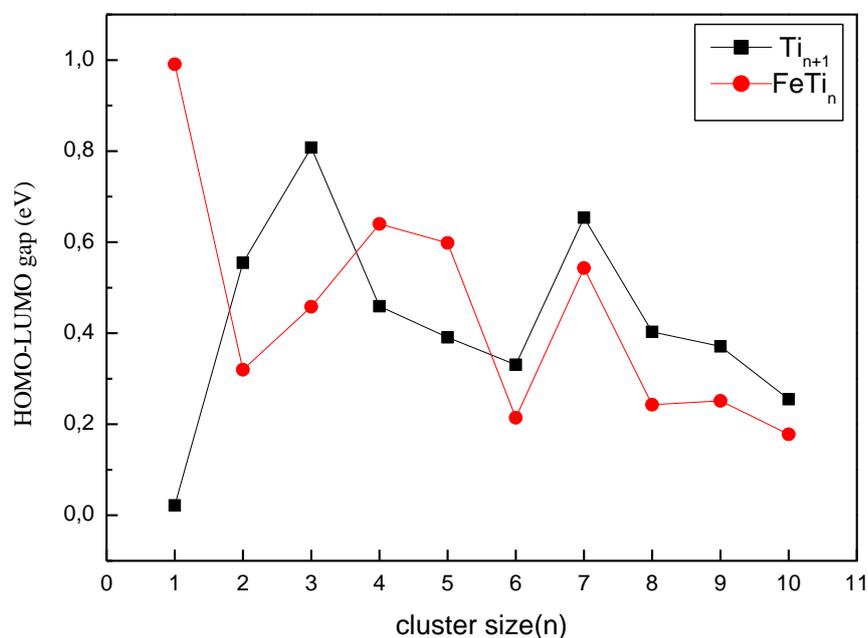
Bien que la courbe HOMO – LUMO montre une baisse à cette taille, ce qui signifie que sa stabilité améliorée est plutôt due à des effets géométriques au lieu des effets électroniques [5, 59, 60]. Comme nous pouvons le voir,  $FeTi_6$  est moins stable que  $Ti_7$ , mais des pics positifs importants sont trouvés pour  $FeTi_3$ ,  $FeTi_5$  et  $FeTi_8$  indiquant que ces clusters sont plus stables que leurs voisins.



**Figure.3.4** : Evolution de la différence d'énergie d'ordre 2 ( $\Delta_2E$ ) par atome des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ( $n=1-10$ ) en fonction de leur taille  $n+1$ .

Le gap HOMO-LUMO défini par la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (High Occupied Molecular Orbital : HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (Low Unoccupied Molecular Orbital : LUMO) est un critère important pour examiner la stabilité d'une structure donnée et le degré de sa réactivité lors d'une excitation quelconque et il nous renseigne sur la transition métallique–non métallique des clusters. Les clusters à très grand gap ont une très grande stabilité et une faible réactivité chimique [11, 61]. La grande valeur du gap correspond à une couche électronique fermée d'où une grande stabilité. Les clusters avec des valeurs faibles de gap peuvent interagir plus facilement et sont chimiquement plus réactifs. Les valeurs obtenues de ce paramètre pour les différentes structures  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  sont données aux tableaux (3.2) et (3.3) respectivement et leur évolution en

fonction de la taille est représentée sur la figure (3.5). Il est intéressant de noter que les gaps HOMO – LUMO obtenus varient entre 0,164 et 0,991 eV pour les clusters  $FeTi_n$  et 0,022–0,843 pour les clusters  $Ti_{n+1}$ , ce qui indique que le comportement métallique peut être observé pour ces deux systèmes. Ainsi, ces clusters peuvent être utilisés dans des applications de réactions catalytiques. La tendance décroissante, en générale, de l'évolution des gaps est observée également à l'augmentation de la taille des clusters pour les deux systèmes  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$ , tel que prévue, sachant que la valeur du gap HOMO–LUMO est plus petite dans les systèmes de grande taille. A priori, lorsque la taille d'un système augmente l'interaction entre les orbitales moléculaires augmente et conduit à une augmentation de l'énergie du niveau HOMO et, en même temps, un certain degré de diminution de l'énergie du niveau LUMO, et par suite un gap HOMO-LUMO plus réduit. De plus, les clusters  $FeTi_n$  ont généralement un plus petit écart HOMO – LUMO par rapport aux clusters purs  $Ti_{n+1}$ , indiquant que l'atome de fer dopant affaiblit la stabilité chimique et améliore le comportement métallique de  $FeTi_n$ . On observe que les clusters  $FeTi$  et  $Ti_4$  ont la plus grande valeur d'écart HOMO – LUMO suggérant que ces clusters ont une stabilité chimique plus élevée et une réactivité chimique plus faible que leurs voisins.



**Figure. 3. 5** : Evolution du Gap HOMO-LUMO des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ( $n=1-10$ ) en fonction de la taille  $n$ .

En physique des clusters, Le potentiel d'ionisation vertical *VIP* (*Vertical Ionisation Potentiel*) et l'affinité électronique verticale *VEA* (*Vertical Electronic Affinity*) sont considérés comme des paramètres importants qui peuvent refléter la stabilité chimique des petits clusters. Le VIP est calculé par la différence d'énergie entre le cluster cationique et neutre avec la même géométrie de la structure neutre, et le VEA est la différence d'énergie entre le cluster neutre et anionique, aussi, dans la même géométrie du cluster neutre. De plus, ces deux paramètres sont utilisés pour calculer une autre grandeur, qui est la dureté chimique globale. Le VIP et le VEA définissent, respectivement, la quantité d'énergie nécessaire pour extraire ou ajouter un électron au cluster neutre. Plus la valeur du VIP est élevée plus le cluster est stable. Le VIP et le VEA sont calculés selon les formules suivantes :

$$VIP = E(Ti_{n+1}^+) - E(Ti_{n+1}), \quad (3.5)$$

$$VEA = E(Ti_{n+1}) - E(Ti_{n+1}^-), \quad (3.6)$$

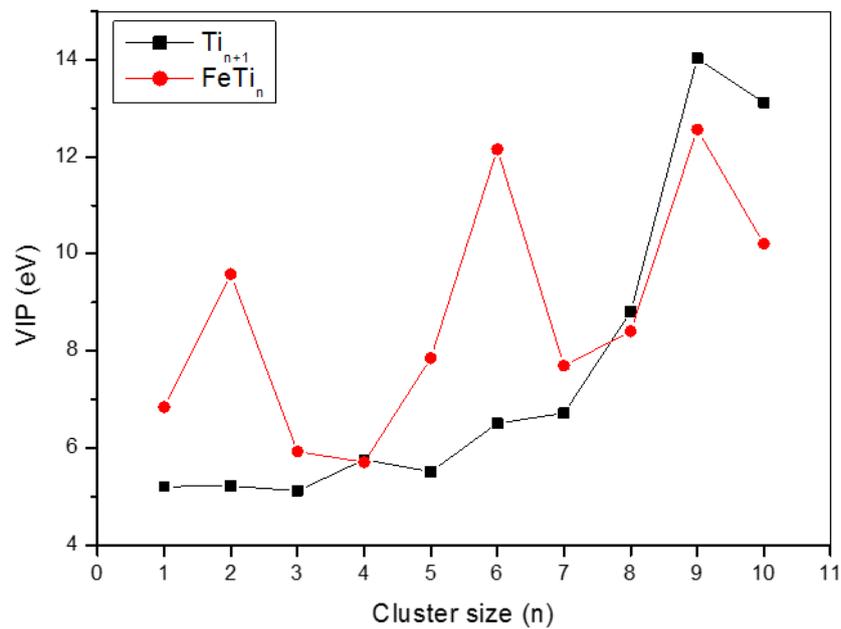
$$VIP = E(FeTi_n^+) - E(FeTi_n), \quad (3.7)$$

$$VEA = E(FeTi_n) - E(FeTi_n^-), \quad (3.8)$$

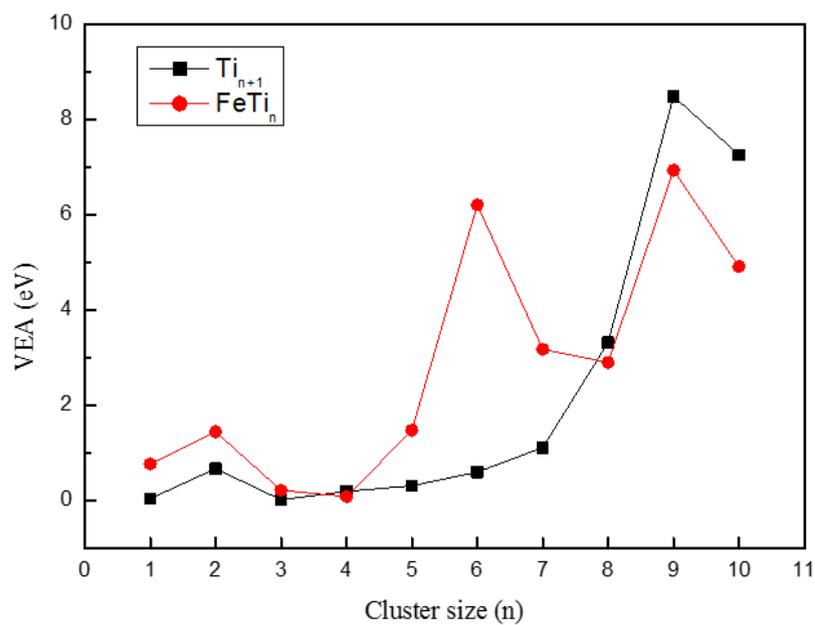
$E$  est l'énergie totale du cluster neutre,  $E(Ti_{n+1}^+) / E(FeTi_n^+)$  et  $E(Ti_{n+1}^-) / E(FeTi_n^-)$  sont respectivement, les énergies totales des clusters cationique et anionique de même géométrie que le cluster neutre.

Les résultats obtenus du VIP et VEA sont donnés dans les tableaux (3.2) et (3.3), tracés, respectivement, dans les Figures (3.6) et (3.7). Comme on le voit sur la Figure. 6, le VIP augmente de manière monotone pour les clusters de titane pur et présente des oscillations paires-impaires évidentes de la taille 2 à 7. Alors qu'on observe un comportement oscillatoire avec une tendance à augmenter avec l'augmentation de la taille pour les clusters de titane dopés au fer. De la Fig. (3.7), nous remarquons que les valeurs de VEA ont une tendance à augmenter avec l'augmentation de la taille des clusters, une augmentation nette est considérée à partir de  $n=6$ . Les plus grandes valeurs de VEA sont en général observées pour les clusters de grande taille, ce qui signifie qu'ils libèrent plus d'énergie en capturant un électron indiquant la croissance de leur stabilité. Parmi les clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$ , les clusters  $FeTi_6$ ,  $Ti_{10}$  et  $FeTi_9$  présentent des pics prononcés pour les paramètres VIP et VEA, ce qui indique leur grande stabilité par rapport aux clusters voisins. D'après les résultats obtenus, on constate que les valeurs de l'affinité VEA sont plus faibles en comparaison avec les valeurs du potentiel VIP,

d'où on peut déduire que ces clusters peuvent plus facilement capturer un électron que d'en perdre.



**Figure 3.6** : Evolution du potentiel d'ionisation vertical (VIP) en fonction de la taille  $n$  des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ( $n=1-10$ )



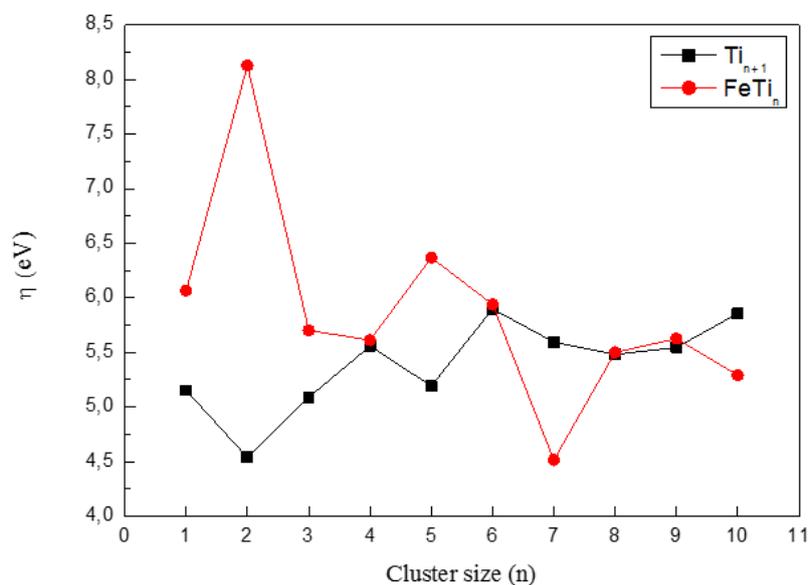
**Figure 3.7** : Evolution de l'affinité électronique (VEA) en fonction de la taille  $n$  des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ( $n=1-10$ )

Pour approfondir notre analyse de la stabilité relative des clusters, on a calculé la dureté chimique en utilisant les valeurs obtenues de VIP et de VEA. La dureté chimique ( $\eta$ ) est un paramètre important qui caractérise la résistance au transfert de charge et la stabilité des clusters. Une grande valeur de dureté chimique correspond à une moindre réactivité et une plus grande stabilité. Selon le principe de dureté maximale (PMH) [62], la dureté chimique est calculée par :

$$\eta = VIP - VEA , \quad (3.9)$$

Où VIP est le potentiel d'ionisation verticale et VEA est l'affinité électronique verticale.

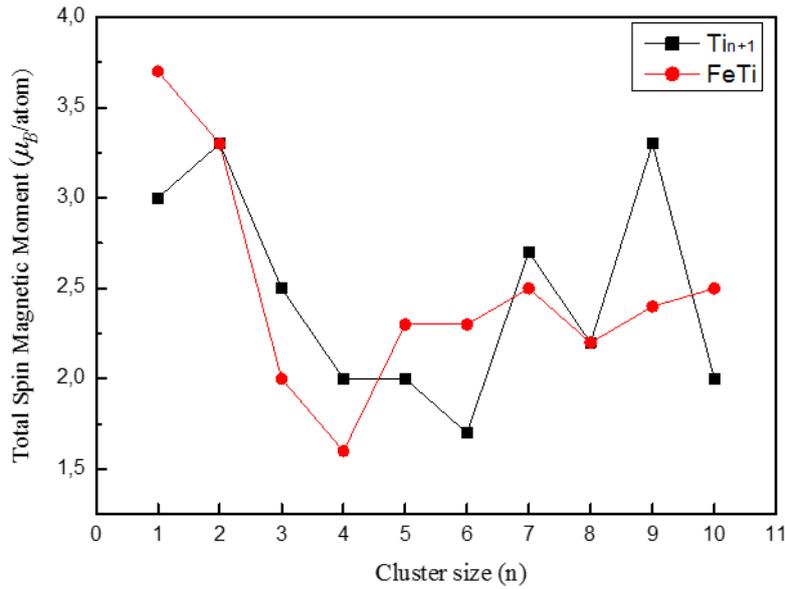
Les résultats obtenus pour ce paramètre sont donnés aux tableaux (3.2) et (3.3) pour les deux types de clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  et leur évolution en fonction de la taille  $n$  est représenté sur la figure (3.8). Comme on peut le voir, la dureté chimique a une tendance à décroître avec l'augmentation de la taille pour les clusters  $FeTi_n$ . La dureté chimique des clusters  $FeTi_n$  est supérieure à celle des clusters  $Ti_{n+1}$  sauf pour  $n = 7$  et  $10$  indiquant suivant le PMH que les clusters dopés sont plus stables que les clusters purs correspondants. Un pic prononcé observé pour les clusters  $FeTi_2$  et  $FeTi_5$ , qui laisse supposer que ces deux clusters sont les moins réactifs.



**Figure 3.8 :** Evolution de la dureté chimique ( $\eta$ ) en fonction de la taille  $n$  des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ( $n=1-10$ )

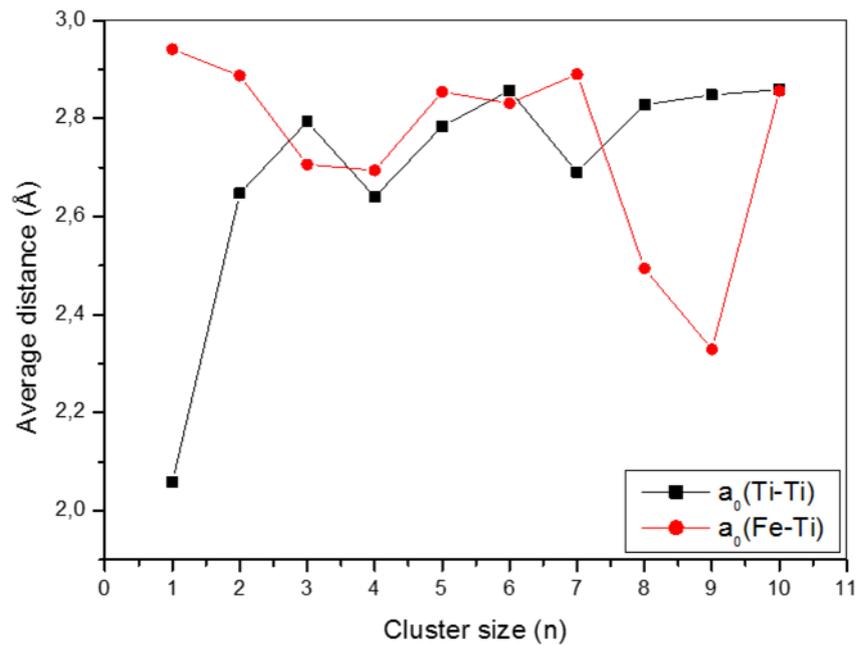
### 3.3.5. Les propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques de  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  sont étudiées dans le cadre des calculs DFT de spin polarisé. Ces propriétés magnétiques sont étudiées par l'évaluation du moment magnétique de spin total, qui est calculé par la différence entre les populations de charges de Mullikan pour les électrons avec spin up et les électrons avec spin down. Les moments magnétiques atomiques moyens de spin (SMM) obtenus des deux systèmes sont donnés dans les tableaux (3.2) et (3.3) et représentés, pour les structures les plus stables, sur la figure (3.9). Un même comportement est observé pour les clusters de  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$ . Le SMM moyen pour les deux systèmes diminue avec l'augmentation de la taille jusqu'à  $n = 5$  pour  $FeTi_n$  et  $n = 7$  pour les clusters de titane. A partir de ces tailles, les SMM moyens pour les deux systèmes montrent une tendance croissante avec un comportement oscillant à l'augmentation de la taille. Comme indiqué dans les études précédentes, le titane massif est non magnétique, mais les petits clusters de titane ont un moment magnétique important, et il est sensible à leurs structures et géométries [4, 10, 14, 15, 33]. Le même comportement est constaté dans nos résultats. Puisque dans un cluster, le nombre de coordinations et la symétrie sont réduits, cela contribue à l'augmentation des moments magnétiques dans les éléments ferromagnétique et contribue à l'apparition d'un moment non nul dans le cas des éléments non magnétiques [63]. Le dimère  $FeTi$  avec  $3,7 \mu B$  a le plus grand moment magnétique atomique moyen. Ceci est peut-être corrélé à sa structure linéaire avec une longue longueur de liaison moyenne. Pour  $Ti_{n+1}$  pur, on remarque un pic local à  $n = 2$  et  $9$  avec  $3,3 \mu B$  où les valeurs les plus élevés de tous les clusters.



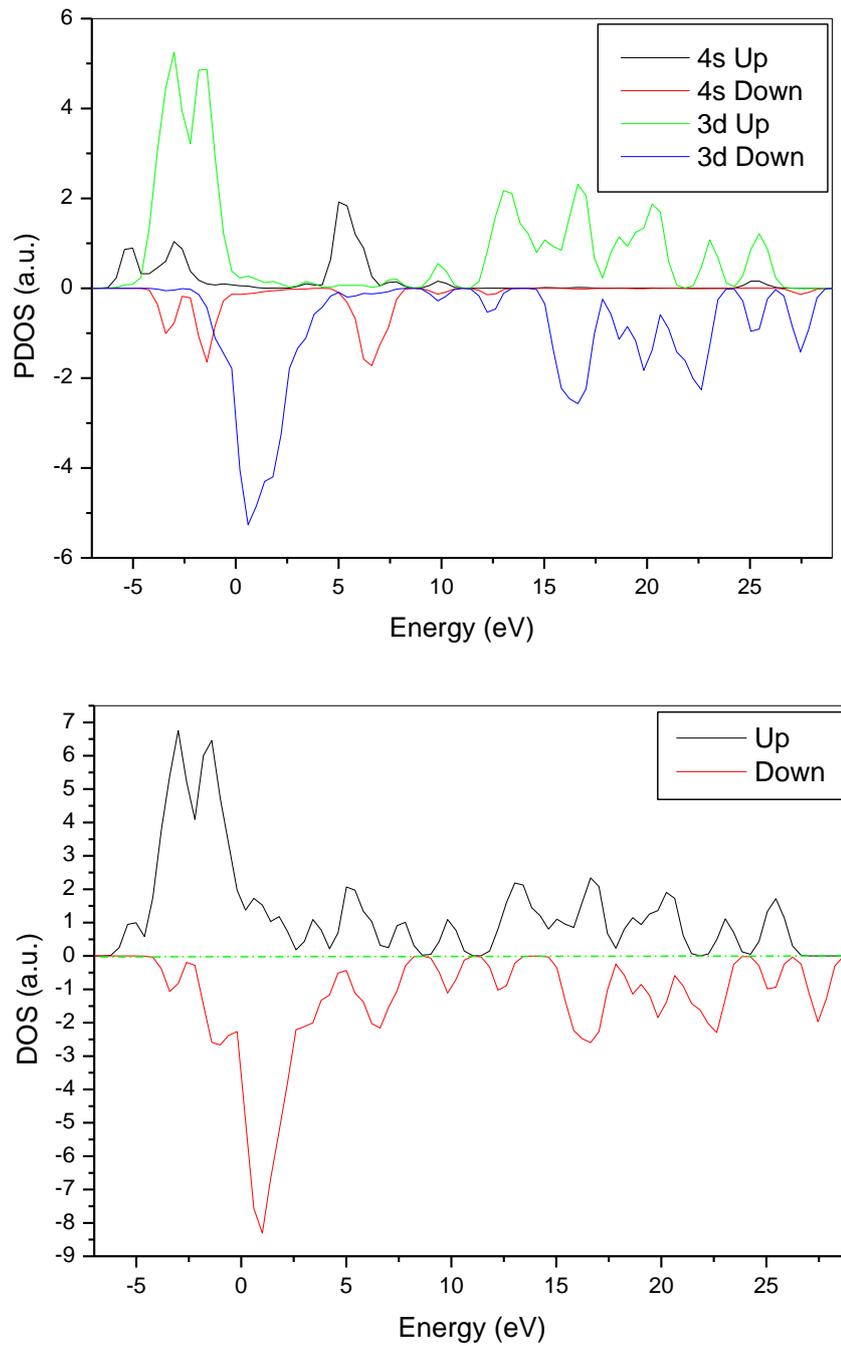
**Figure (3.9)** : Evolution du moment magnétique atomique moyen de spin (SMM) en fonction de la taille  $n$  des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ( $n=1-10$ )

Afin de comprendre la relation entre le comportement magnétique et les propriétés structurales des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$ , nous représentons sur la Figure (3.10) l'évolution des distances interatomiques moyennes  $a_0(Ti-Ti)$  et  $a_0(Fe-Ti)$  en fonction de la taille du cluster. De fortes différences entre  $a_0(Ti-Ti)$  et  $a_0(Fe-Ti)$  sont observées pour les très petites ( $n \leq 2$ ) et les grandes ( $n \geq 8$ ) tailles des clusters. Pour ces clusters, de grandes valeurs de moment magnétique de spin total sont observées. Entre  $n = 2$  et  $n = 8$ , où la différence entre  $a_0(Ti-Ti)$  et  $a_0(Fe-Ti)$  est faible, le moment magnétique de spin total montre des valeurs réduites. Ce résultat constitue une relation directe entre les propriétés magnétiques et structurales.

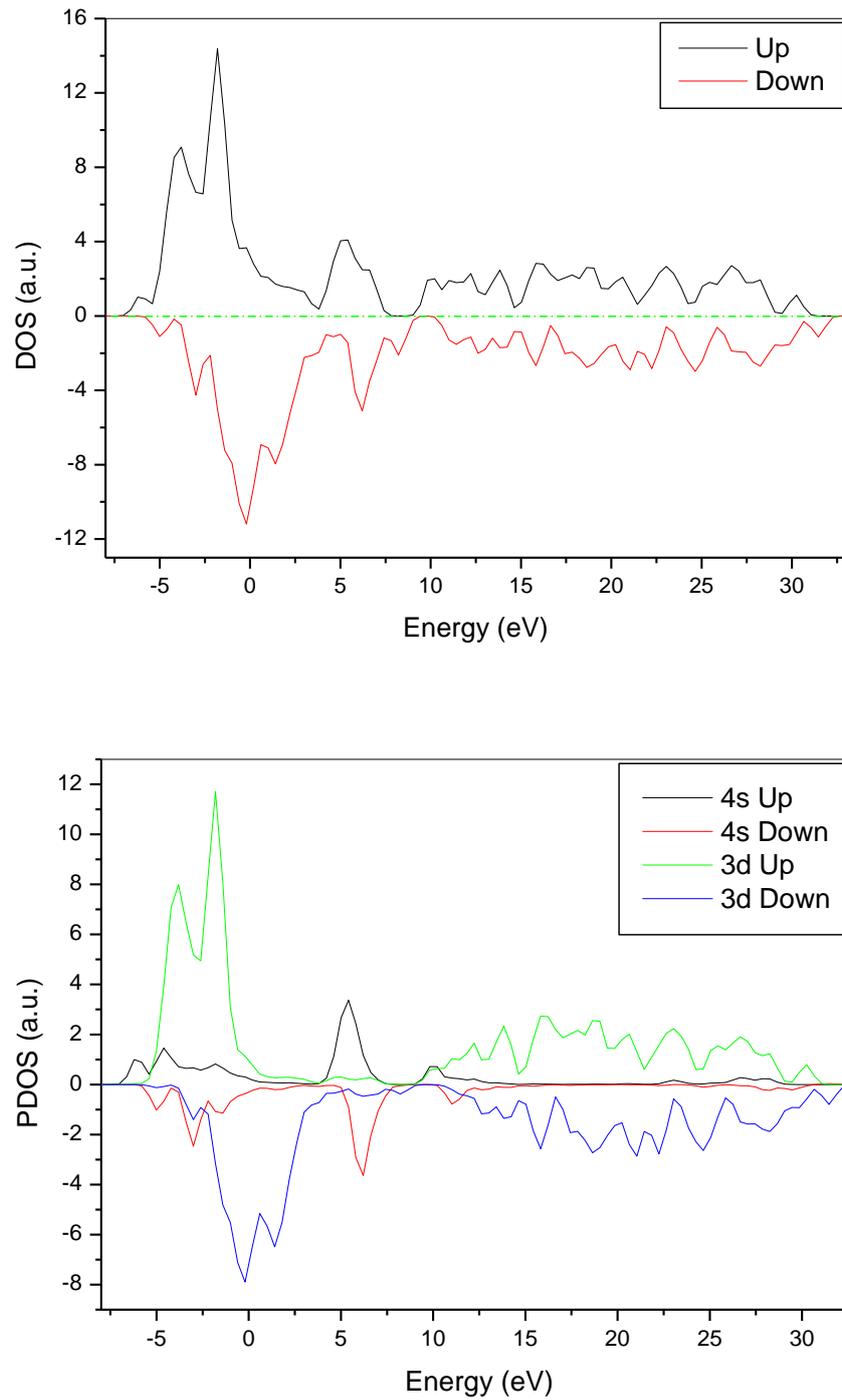


**Figure.3.10** : Distances interatomiques moyennes  $a_0$  (Ti-Ti) et  $a_0$  (Fe-Ti) en fonction de la taille des clusters pour  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  ( $n=1-10$ ).

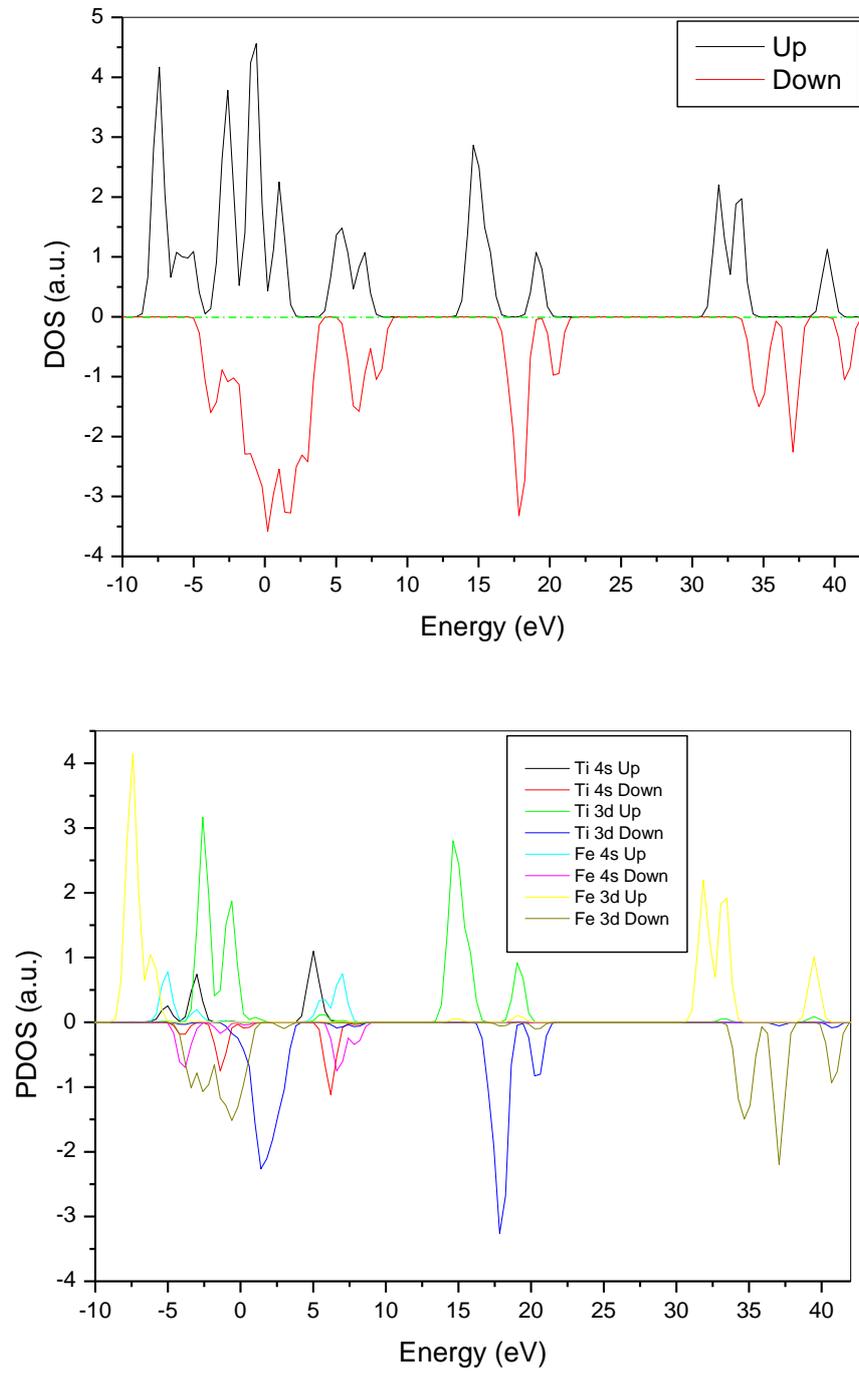
Pour comprendre l'origine de la SMM moyenne des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  et pour évaluer la contribution des différentes orbitales de valence (s et d) des composants Fe et Ti, nous explorons les densités d'états totales et partielles pour certaines structures de basse énergie des deux systèmes. Les résultats obtenus pour les clusters  $Ti_3$ ,  $Ti_6$ ,  $FeTi_1$ ,  $FeTi_2$  et  $FeTi_4$  sont représentés sur la figure (3-11). Les densités de spin up sont tracées comme positives et de spin down comme négative. De cette figure, nous pouvons clairement voir que les états 3d des atomes Ti et Fe contribuent fortement à la détermination du comportement magnétique des clusters  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  alors que la contribution des états 4s est faible et presque négligeable.



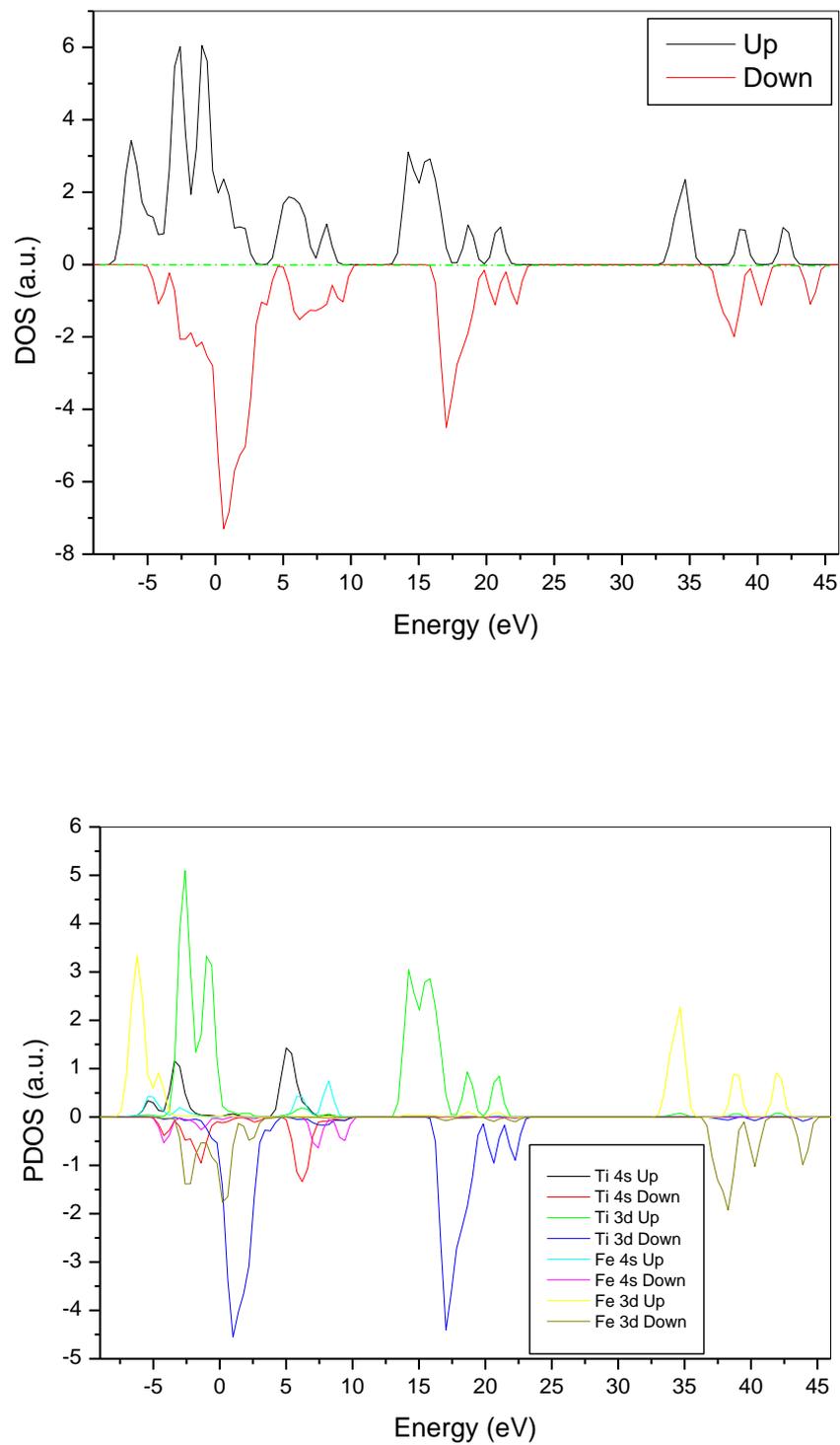
**Figure .3.11** : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster  $Ti_3$ .



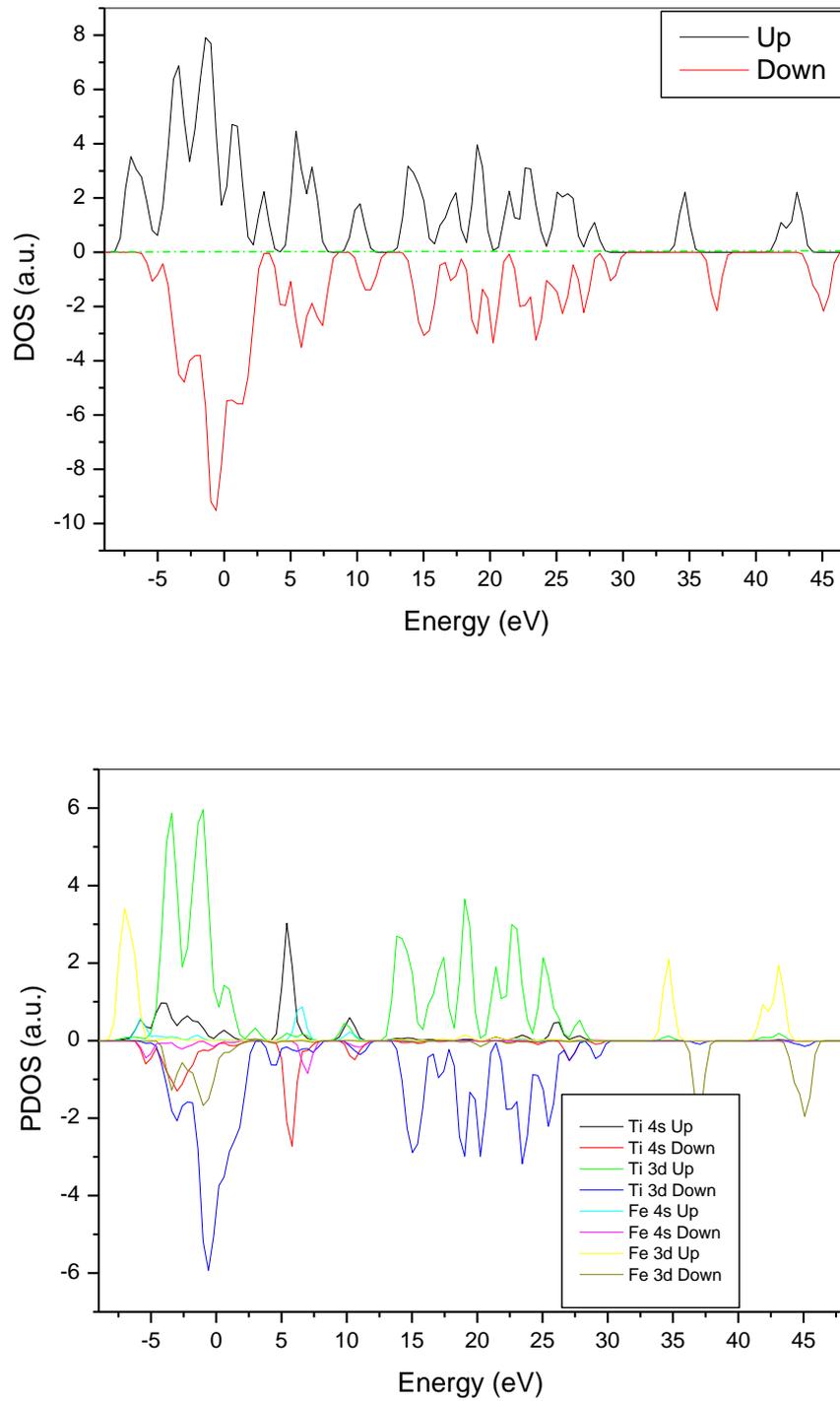
**Figure3.12** : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster  $Ti_6$ .



**Figure 3.13** : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster FeTi.



**Figure3.14** : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster  $FeTi_2$ .



**Figure.3.15** : les densités d'état totales (DOS) et projetés (PDOS) pour le cluster  $FeTi_2$ .

#### 4. Références:

- [1] Wu H, Desai SR, Wang LS (1996) *Phys Rev Lett* 76:212–215.
- [2] Du J, Wang H, Jiang G (2007) *J Mol Struct: THEOCHEM* 817:47–53.
- [3] Venkataramanan NS (2008) *J Mol Struct: THEOCHEM* 856:9–15.
- [4] Medina J, De Coss R, Tapia A, Canto G (2010) *Eur Phys B* 76:427–433.
- [5] Sun H, Ren Y, Wu Z, Xu N (2015) *Comp Theo Chem* 1062:74–83.
- [6] Estiu. G. L., Zerner M. C. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 4793–4799.
- [7] Norgate T E, Wellwood G (2006) *JOM* 58 (9) 58–63.
- [8] Hurtado RB, Cortez-Valadez M, Gamez-Corrales R, Flores-Acosta M (2018) *Comp Theo Chem* 1124:32–38.
- [9] Verkhovtsev AV, Sushko GB, Yakubovich AV, Solov'yov AV(2013). *Comp Theo Chem* 1021:101–108.
- [10] Verkhovtsev AV, Hanauske M, Yakubovich AV, Solov'yov AV (2013) *Comp Mat Sci* 76:80–88.
- [11] Sun H, Xu N (2016) *J Phys Chem Solid* 99:92–99.
- [12] Kramer K H, Dr Stallforth H, Dr Revell P (2005), *Materials for Medical Engineering*, vol. 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim,.
- [13] Sun H, Zhang W, Xu N (2018) *J Chem Phys* 118:126–136.
- [14] Wang H, Hu N, Tao DJ, Lu ZH, Nie J, Chen XS (2011) *Comp Theo Chem* 977:50–54.
- [15] Dong D, Ben-Xia Z, Hui W, Quan D (2013) *Comp Theo Chem* 1025:67–73
- [16] Jennings PC, Johnston RL (2013) *Comp Theo Chem* 1021:91–100.
- [17] Romero C, Raynova S, Yang F, Bolzoni L (2018) *J Alloys Compd* 769:226–232.
- [18] Larbaoui S, Hentit H, Bentouami A, Belayachi C, Boudjemaa A, Bachari K, Sougrati MT, Lippens PE (2022) *Micr Mes Mat* 332:111709.
- [19] Wang T, Jiao Y, He M, Ouyang W, Lin C, Liu X, Xie H (2022) *Chem Eng J* 432:134420.
- [20] Sun H, Ren Y, Hao Y, Wu Z, Xu N (2015) *J Phys Chem Solid* 80:105–111.
- [21] Zhao J, Qiu Q, Wang B, Wang B, Wang J, Wang G (2001) *Solid State Com* 118:157–161. 10. 1016
- [22] Castro M, Liu S, Zhai HJ, Wang LS (2003) *J Chem Phys* 118:2116–2123.
- [23] Lian L, Su CX, Armentrout PB (1992) *J Chem Phys* 97:4084–4093.
- [24] Sakurai M, Watanabe K, Sumiyama K, Suzuki KJ (1999) *J Chem Phys* 111:235–244.
- [25] Liu SR, Zhai HJ, Castro M, Wang LS (2003) *J Chem Phys* 118:2108–2115.
- [26] Doverstål M, Karlsson L, Lindgren B, Sassenberg U (1997) *Chem Phys Lett* 270:273–277.

- [27] Neukermans S, Janssens E, Tanaka H, Silverans RE, Lievens P(2003) *Phys RevLett* 90(033401):1.
- [28]. Janssens E, Tanaka H, Neukermans S, Silverans RE, Lievens P (2004) *Phys Rev B* 69:085402.
- [29] Kim W, Park J, Suh C, Cho S, Lee S (2009) *Mater Trans* 50:2344–2346.
- [30] Koyasu K, Akutsu M, Mitsui M, Nakajima A (2005) *J Am Chem Soc* 127:4998–4999.
- [31] Furuse S, Koyasu K, Atobe J, Nakajima A (2008) *J Chem Phys* 129:064311.
- [32] Anderson A (1976) *J Chem Phys* 64:4046–4055.
- [33] Wei SH, Zeng Z, You JQ, Yan XH, Gong XG (2000) *J Chem Phys* 113:11127–11133.
- [34] Salazar-Villanueva M, Tejeda PHH, Pal U, Rivas-Silva JF, Rodriguez Mora JI, Ascencio JA (2006) *J Phys Chem A* 110:10274–10278.
- [35] Lee B, Lee GW (2007) *J Chem Phys* 127:164316–163420.
- [36] Lazauskas T, Sokol AA, Buckeridge J, Catlow CRA, Escher SGET, Farrow MR, Mora-Fonz D, Blum VW, Phaahla TM, Chauke HR, Ngoepe PE, Woodley SM (2018) *Chem Phys* 20:13962–13973
- [37] Shi S, Liu Y, Den B, Zhang C, Jiang G (2014) *Comp Mat Sci* 95:476–483.
- [38] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) *Phys Rev Lett* 77:3865–3868.
- [39] Kittel C, *PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE*, 8<sup>e</sup> édition (2005), page 22
- [40] Russon, L. M, Heldecke S. A, Birke. M. K, Conceicao. J, Morse M.D, and Armentrout P.B, *J. Chem. Phys.* 100, 4747 ~ 1994.
- [41] Morse M.D (1986) *J. Chem. Rev.* 86 1049–1109.
- [42] H.P. Cheng, D.E. Ellis (1991) *J. Chem. Phys.* 94 3735–3747.
- [43] Nakazawa. T, Igarashi.T, Tsuru.T, Kaji.Y (2009) *Comp. Mat. Sci.* 46 367–375.
- [44] Harris J, Jones R O (1979) *J. Chem. Phys.* 70 830–841.
- [45] X.Q. Liang, X.J. Deng, S.J. Lu, X.M. Huang, J.J. Zhao, H.G. Xu, W.J. Zheng, X.C. Zeng (2017) *J. Phys. Chem. C* 121 7037–7046.
- [46] Noro T, Ballard C, Palmer M H, Tatewaki H (1994) *J. Chem. Phys.* 100 452–458.
- [47] Purdum H, Montano P A, Shenoy G K, Morrison T (1982) *Rev. B* 25 4412–4417.
- [48] Montano P A, Shenoy G K (1980) *Solid State Commun.* 35 53–56.
- [49] Hiura H, Miyazaki T, Kanarama T (2001) *Phys. Rev.Lett.* 861733.
- [50] Mahtout.S (2007) Thèse de doctorat intitulée : Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters, Université Abderrahmane Mira de Béjaïa
- [51] Frota-Pessôa S, de Mello L A, Petrilli H M, and Klautau A B (1993) *Phys. Rev. Lett.* 71, 4206

- [52] Metz A, Frota-Pessôa S et al (1993) *Phys. Rev. Lett.* 71, 3525.
- [53] Zhou W, Saharara R, Tsuchiya K (2017) *J. Alloys. Compd.* 727(579-595)
- [54] Korsunskii I L, Lomonsov V V, Pazhin Yu F et al (1997) *J. Phys. Chem. Solids.* 58, 2 (361-364).
- [55] Song J, Wang L, Liang Zhang L, Wu K, Wu W, Gao Z (2020) *Structure. Matter.*, *Quantum Chem.*
- [56] Y. Kobayashi, Yamaoka S, Yamaguchi S et al (2020). *Research Square*
- [57] Philipsen PHT, Baerends EJ (1996) *Phys Rev B* 54:5326–5333.
- [58] Alonso JA (2000) *Chem Rev* 100:637–678.
- [59] Reveles JU, Sen P, Pradhan K, Roy DR, Khanna SN (2010) *J Phys Chem C* 114:10739–10744.
- [60] Chauhan V, Singh A, Majumder C, Sen P (2014) *J Phys Cond Matt* 26(015006):1
- [61] Mahtout S, Siouani Ch, Rabilloud F. (2018) *J. Phys. Chem.*, 662, 122
- [62] Parr R G, Yang W (1989) Oxford University Press, New York,
- [63] Boufala Kh (2011) thèse de doctorat intitulée : Calcul par la méthode de la dynamique moléculaire des Structures électroniques des nanostructures d'alliages Relaxées. Université Ferhat Abbas de Sétif.

## **Chapitre 4**

# **Etude comparative des propriétés physico-chimiques des clusters $\text{Ti}_{n+1}$ , $\text{FeTi}_n$ , $\text{CoTi}_n$ et $\text{NiTi}_n$**

## **Chapitre 4 : Etude comparative des propriétés physico-chimiques des clusters $Ti_{n+1}$ , $FeTi_n$ , $CoTi_n$ et $NiTi_n$ .**

### **4.1. Introduction :**

Le dernier chapitre de notre thèse a été consacré à l'étude de l'ensemble des clusters bimétalliques  $FeTi_n$ ,  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  obtenus par substitution d'un atome de Ti par un atome de Fe, Co et Ni respectivement. Ces trois métaux le fer, le cobalt et le nickel font partie des métaux de transition. Leurs propriétés sont voisines vu leur classement dans le tableau périodique, de nombre atomique  $Z$  égale à 26, 27 et 28 respectivement. Leurs configurations électroniques sont comme suit : le fer  ${}_{26}Fe$  ( $4s^2 3d^6$ ), le cobalt  ${}_{27}Co$  ( $4s^2 3d^7$ ) et le nickel  ${}_{28}Ni$  ( $4s^2 3d^8$ ). On voit bien qu'ils appartiennent à la 3d.

A l'état massif et à température et pression ambiantes, Ti a une structure hcp ( $a = 2.95 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1.586$ ). Le fer Fe possède une structure cubique centrée cc ( $a = 2.87 \text{ \AA}$ ), le cobalt massif Co possède une structure hexagonale compacte hcp ( $a = 2.51 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1.62$ ) et le nickel massif présente une structure cubique à face centrée ( $a = 3.52 \text{ \AA}$ ) [1].

Les clusters de métaux de transition bimétalliques ont attiré une attention considérable au cours des dernières années en raison de leurs nouvelles propriétés thermiques, optiques, magnétiques et de leurs activités catalytiques [2-4]. Un certain nombre de travaux théoriques et expérimentaux sur ses clusters mixtes contenant Ni ou Co ont été réalisés dont quelques-uns cités au début du chapitre 3 [4-7] et d'autres dont on peut se référer aux travaux suivants [8-12].

### **4.2. Méthode de calcul :**

Avant de présenter et discuter les différents résultats obtenus lors de nos simulations, on récapitule notre méthode de calcul qu'on a suivie. Nos calculs ab initio-DFT ont été effectués dans l'approximation de la fonction d'échange –corrélation GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [13] implémenté dans le code de calcul SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [14] basé sur la méthode des pseudopotentiels. Les paramètres de simulation sont également décrits au chapitre (2). ; sachant que le calcul des propriétés des clusters repose en premier lieu sur la détermination préalable des structures géométriques fondamentales.

Notre étude détaillée des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces clusters mixtes sera présenté ci-dessous.

Nous avons optimisé les mêmes structures stables obtenues pour le dopage avec le fer. Donc on a uniquement substitué l'atome de fer Fe par un atome de cobalt et puis par un atome de nickel Ni.

Notre étude comparative se tiendra sur la stabilité de clusters à partir des courbes obtenues pour la différence d'énergie d'ordre 2 ( $\Delta_2E$ ), l'énergie de cohésion  $E_b$  par atome (eV/atome), HOMO-LUMO gap  $E_g$  (eV), le moment magnétique  $\mu$  ( $\mu B$ /atome) des structures les plus stables des clusters  $FeTi_n$ ,  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  ( $n = 1-10$ ).

Pour tester la fiabilité de nos calculs, nous avons comparé les longueurs de liaisons trouvées pour les dimères  $Co_2$  et  $Ni_2$  aux données existantes dans la littérature. Nos résultats sont comme suit : 2.123 Å pour  $Co_2$  et 2.334 pour  $Ni_2$  ; qui sont en bon accord avec les données expérimentales de 2,16 Å [15] et 2.31 Å [16] pour  $Co_2$  et 2.154 Å [17] pour  $Ni_2$ . Elles sont également en bon accord avec les données théoriques 1.96 Å [18], 1.946 Å [19] pour  $Co_2$  et 2.16 Å [20], 2.054 Å [19] pour  $Ni_2$

## 4.2. Résultats et discussion :

### 4.2.1. Propriétés électroniques :

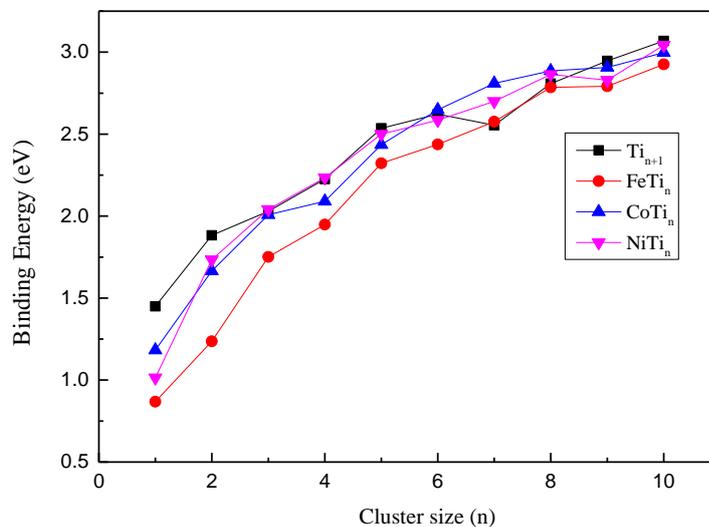
Pour comprendre la stabilité relative des clusters  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$ , nous présentons l'énergie de cohésion par atome ( $E_b$ /atome) pour ces deux systèmes puisque cette énergie est le facteur clé qui reflète la cohésion des atomes entre eux et leur stabilité. Puis on compare ces résultats aux résultats précédents dans  $Ti_{n+1}$  et  $FeTi_n$  pour voir l'influence de l'atome dopant sur les clusters de titane et bien sûr l'effet de la taille (nombre d'atome tel que  $n = 1-10$ ) sur l'énergie de cohésion par atome ( $E_b$ /atome) qui se calcul comme suit :

$$[Ti_{n+1}] = [(n + 1)E(Ti) - E(Ti_{(n+1)})]/(n + 1) \quad (4.1)$$

$$E_b[MTi_n] = [E(M) + nE(Ti) - E(MTi_n)]/(n + 1) \quad (4.2)$$

Où E représente les énergies totales des systèmes correspondant et M (Fe, Co et Ni).

A titre de comparaison, l'évolution de l'énergie de cohésion de ces clusters et celles des clusters  $FeTi_n$  et  $Ti_{n+1}$  est représentée sur le même tracé, voir figure (4-1). Comme prévu, l'énergie de cohésion de tous les systèmes augmente avec l'augmentation de la taille, donc ils gagnent de l'énergie pendant le processus de croissance en améliorant ainsi leur stabilité. Les énergies de cohésion expérimentales pour le titane, le fer, le cobalt, et le nickel massif sont données comme suit : 4.85, 4.28, 4.39, 4.44 eV. On remarque aussi, que l'énergie de cohésion par atome des clusters  $FeTi_n$  est la plus basse par rapport aux énergies de cohésion des autres clusters. Alors que celles des clusters  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  sont un peu plus supérieures en soulignant que les énergies des clusters  $NiTi_n$  ont presque le même comportement que celles du titane pur sauf pour quelques tailles telles que  $n=7$  et  $8$  où les clusters dopés par Co et Ni sont plus stables que le titane pur. Donc on peut conclure que le dopage par les atomes Co et Ni influe mieux sur la stabilité du titane pur par rapport au dopage par un atome Fe bien, qu'en générale, leur introduction n'améliore pas vraiment sa stabilité. Ceci est peut-être dû aux tailles des atomes dopants par rapport à la taille de l'atome de titane ou peut être aux valeurs des énergies de cohésion dans le massif mentionnée si haut où on remarque une alliance entre la valeur de l'énergie de cohésion à l'état massif et le degrés d'influence sur la stabilité des clusters.



**Figure.4.1** : Evolution de l'énergie de cohésion par atome des clusters  $Ti_{n+1}$ ,  $FeTi_n$ ,  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  ( $n=1-10$ ) en fonction de leur taille  $n+1$ .

Un deuxième paramètre pour prédire la stabilité de nos clusters obtenus et faire notre étude comparative est la différence d'énergie d'ordre 2 ( $\Delta_2E$ ) :

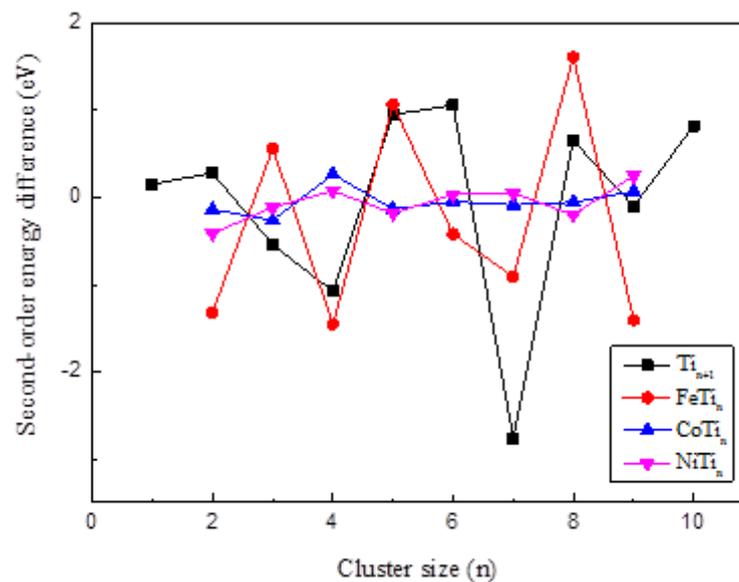
Rappelons son expression mathématique :

$$\Delta_2E(Ti_{n+1}) = E(Ti_{n+2}) + E(Ti_n) - 2E(Ti_{n+1}) \quad (4.3)$$

$$\Delta_2E(MTi_n) = E(MTi_{n+1}) + E(MTi_{n-1}) - 2E(MTi_n) \quad (4.4)$$

Où E représente les énergies totales des systèmes correspondants et M= Fe, Co et Ni.

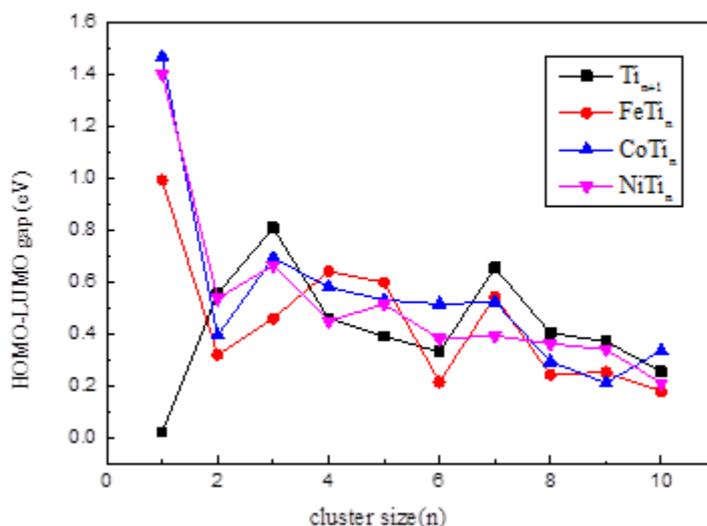
Cette quantité reflète la stabilité relative des clusters de taille  $n$  par rapport à ses proches voisins ( $n-1$ ) et ( $n+1$ ). Son évolution en fonction de la taille  $n$  pour tous les systèmes étudiés est illustrée par la figure (4.2). Comme déjà rapporté précédemment, que si les valeurs de ( $\Delta_2E$ ) sont positives cela signifie que les clusters sont particulièrement stables et la dissociation des atomes est défavorable. On voit bien que la substitution d'un atome de titane par un atome de Co ou Ni provoquent des changements notables dans la différence d'énergie d'ordre 2 ( $\Delta_2E$ ) que l'introduction d'un atome de Fe. Aussi, la valeur positive prononcée de  $\Delta_2E$  à  $Ti_7$  mentionnée comme nombre magique [21,22] (voir chapitre précédent) disparaît après le dopage par les atomes Fe, Co et Ni et les clusters bimétalliques  $FeTi_6$ ,  $CoTi_6$  et  $NiTi_6$  s'avèrent relativement moins stables que le  $Ti_7$ , ce résultat est similaire à celui reporté par A.V. Verkhovtsev et al. [4]. On enregistre des pics plus ou moins prononcés aux différentes tailles  $n$  pour les autres systèmes tels que :  $FeTi_3$ ,  $CoTi_4$ ,  $NiTi_4$ ,  $FeTi_5$ ,  $FeTi_8$ ,  $CoTi_9$  indiquant que ces clusters sont plus stables que leurs voisins.



**Figure.4.2** : Evolution de la différence d'énergie d'ordre 2 ( $\Delta_2E$ ) par atome des clusters  $Ti_{n+1}$ ,  $FeTi_n$ ,  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  ( $n=1-10$ ) en fonction de leur taille  $n+1$ .

Dans le but d'avoir plus d'informations sur la stabilité et la réactivité chimiques de nos clusters et faire notre étude comparative, nous étudions la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) sachant qu'un grand écart HOMO-LUMO implique une stabilité élevée et une faible réactivité chimique (revoir le chapitre 3).

Une tendance décroissante non monotone de l'évolution des gaps avec l'augmentation de la taille est observée pour tous les systèmes  $Ti_{n+1}$ ,  $FeTi_n$ ,  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  (figure 4.3) illustrant ainsi l'attitude des petits clusters (taille finie) à caractère isolant à devenir métallique avec l'augmentation du nombre d'atomes. Cela peut se traduire par la transition des niveaux moléculaires des petits systèmes vers des bandes d'énergie pour des clusters de plus grande taille. Les clusters dopés dans les trois systèmes ont, quasiment, un plus petit gap par rapport aux clusters de titane pur. De plus les clusters  $FeTi_n$  ont des gaps moins élevés comparés aux clusters  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$ , ce qui signifie que le dopage par un atome Fe améliore, plus que le dopage par un atome Co ou Ni, la réactivité chimique des clusters purs et leur comportement métallique. Les plus grandes valeurs du gap ont été obtenues pour les dimers  $FeTi$ ,  $CoTi$  et  $NiTi$ , pour  $CoTi_3$ ,  $NiTi_3$ ,  $FeTi_4$ ,  $FeTi_7$ ,  $NiTi_7$  suggérant que ces clusters ont une stabilité chimique relativement plus élevée que les autres.

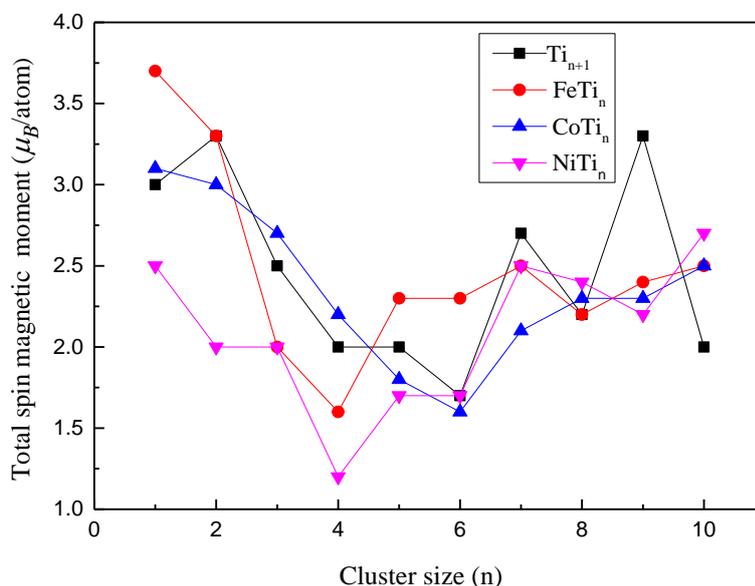


**Figure. 4. 3 :** Evolution du Gap HOMO-LUMO des clusters  $Ti_{n+1}$ ,  $FeTi_n$ ,  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  ( $n=1-10$ ) en fonction de leur taille  $n+1$ .

#### 4.2.2. Propriétés magnétiques :

Nous discutons maintenant le comportement magnétique des clusters mixtes  $FeTi_n$ ,  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  et celui des clusters de titane purs  $Ti_{n+1}$  en faisant une comparaison entre les résultats obtenus.

Tous les moments magnétiques atomiques moyens de spin (SMM) des clusters dans les trois systèmes suivent presque une même allure d'évolution. Une diminution jusqu'à  $n=5$  est observée pour les clusters  $FeTi_n$  et  $NiTi_n$  et jusqu'à  $n=7$  pour les clusters  $Ti_{n+1}$  et  $CoTi_n$ . A partir de ces tailles, les SMM moyens pour les quatre systèmes montrent une tendance croissante avec l'augmentation de la taille. Cette variation dans le moment magnétique de spin peut être expliquée par la variation de l'interaction entre Ti et les atomes dopants Fe, Co et Ni qui est due à la variation de la longueur moyenne de la liaison Fe-Ti, Co-Ti et Ni-Ti (l'augmentation de la longueur moyenne de la liaison impliquera la diminution de l'interaction entre les atomes et vice versa). Ce qui limitera ou renforcera en principe le transfert de charge entre le titane et les atomes dopants.



**Figure 4.4 :** Evolution du moment magnétique atomique moyen de spin (SMM) en fonction de la taille n des clusters  $Ti_{n+1}$ ,  $FeTi_n$ ,  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$  ( $n=1-10$ ).

## 5. Références :

- [1] Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics, 8 edition. University of California, Berkeley
- [2] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, Chem. Rev. 108 (2008) 845910.
- [3] J.A. Alonso (2005) Imperial College Press, London.
- [4] Verkhovtsev AV, Hanauske M, Yakubovich AV, Solov'yov AV (2013) Comp Mat Sci 76:80–88
- [5] Verkhovtsev AV, Sushko GB, Yakubovich AV, Solov'yov AV(2013) Comp Theo Chem 1021:101–108.
- [6] Venkataramanan NS (2008) J Mol Struct: THEOCHEM 856:9–15.
- [7] Sun H, Xu N (2016) J Phys Chem Solid 99:92–99.
- [8] Bagheri S, Chekin F, Abd Hamid Sh B (2014) Chinese Chemical Society Taipei 61(6)
- [9] Feng R J, Xu X H ,Wu H S (2007), J. Mag. and Mag. Matt., 308 131-136.
- [10] Sharma T, Sharma R (2019) A DFT study of cobalt doped Ten ( $n = 6, 8, 10, 12$ ) clusters AIP Conference Proceedings 2115, 030366.
- [11] Torres Castro A, L'opez Cu'ellar E, Ortiz M'endez U, Jos'e Yacam'an M (2006) Advances in developing TiNi nanoparticles Mater. Sci and Eng A 438–440
- [12] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, et H. Brune, Phys. Rev. Lett. 95, 157204 (2005).
- [13] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Phys Rev Lett 77:3865–3868.
- [14] Soler JM, Artacho E, Gale JD, Garcia A, Junquera J, Ordejon P, Sanchez-Portal D (2002) J Phys Cond Matt 14:2745–2766
- [15] Lombardi J R, Davis B (2002) Chem. Rev. 2002, 102, 6, 2431-2460
- [16] Kant A, Strauss B (1964) J. Chem. Phys. 41, 3806
- [17] J.C. Pinegar, J.D. Langenberg, C.A. Arrington, E.M. Spain, M.D. Morse (1995) J. Chem. Phys. 102 666.
- [18] Datta S, Kabir M, Ganguly S, Sanyal B, Saha-Dasgupta T, Mookerjee A [arxiv.org/abs/0707.3828v1](https://arxiv.org/abs/0707.3828v1) physics.atm-clus
- [19] Fritsch D, Koepernik K, Richter M, Eschrig H (2021) [arxiv.org](https://arxiv.org/abs/2107.11111). Physics. atm-clus.
- [20] Chikhaoui A, thèse de doctorat : intitulée Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats binaires Ni-N. Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou
- [21] Lian L, Su CX, Armentrout PB (1992) J Chem Phys 97:4084–4093.
- [22] Sakurai M, Watanabe K, Sumiyama K, Suzuki KJ (1999) J Chem Phys 111:235–244.

# **Conclusion générale**

---

## Conclusion générale :

Dans cette thèse nous avons effectué des calculs *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de titane  $Ti_{n+1}$  et ceux de titane dopés par un atome de fer ( $FeTi_n$ ) puis par un atome de cobalt ( $CoTi_n$ ) et enfin par un atome de nickel ( $NiTi_n$ ) pour des tailles allant de 2 à 11 atomes. Notre objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet de l'atome dopant sur les clusters de titane en particulier sur l'amélioration de leur stabilité et la tendance générale de croissance de leurs structures. Tous nos calculs *ab initio* s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec une méthode de dynamique moléculaire implémentées dans le code de calcul SIESTA. Cela nous a permis de nous familiariser avec les bases du calcul en l'occurrence des pseudopotentiels, à savoir que les paramètres déterminants cette procédure sont le nombre atomique  $Z$  et l'approximation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

Nous avons constaté que les structures de plus basse énergie des systèmes  $FeTi_n$  sont en général similaires aux structures des clusters de titane pur  $Ti_{n+1}$  correspondants avec quelques distorsions enregistrées sans exclure quelques nouvelles structures apparues.

Pour les structures des clusters  $CoTi_n$  et  $NiTi_n$ , on a travaillé directement sur les mêmes structures optimisées de  $FeTi_n$  en substituant l'atome de fer Fe par l'atome de Cobalt Co puis par l'atome de nickel Ni.

Nos résultats montrent que pour les tailles ( $n+1 < 5$ ), les structures les plus stables adoptent la forme plane tandis que les structures tridimensionnelles dominent à partir de  $n+1=5$ . Aussi pour les structures planes, les configurations de la majorité de ses structures sont générées par une distribution hexagonale des atomes dans un espace bidimensionnel similaire au titane massif. Bien qu'à trois dimensions les clusters optent pour des arrangements pentagonaux et des structures de plus en plus compactes avec une tendance à atteindre la forme quasi-sphérique avec un atome au cœur.

Pour la majorité des structures des clusters  $FeTi_n$ , les atomes de Fe favorisent la position périphérique à l'exception de  $FeTi_8$ -a et  $FeTi_{10}$ -a en plus de quelques isomères des autres tailles :  $FeTi_2$ -b,  $FeTi_3$ -b,  $FeTi_6$ -d,  $FeTi_7$ -d,  $FeTi_8$ -a où l'atome Fe occupe le centre du cluster et forme un maximum de liaison avec les atomes de Ti.

On note une augmentation monotone de l'énergie de cohésion par atome des clusters de titane pur et dopés à mesure que la taille  $n+1$  augmente certifiant que ces clusters gagnent

---

continuellement de l'énergie et que leur stabilité est amplifiée au cours de leur croissance, et l'atome du dopage Fe n'améliore pas la stabilité des clusters de titane pur dans cette gamme sauf pour  $n = 7$  et  $n = 8$  où les valeurs sont très proches de l'égalité. Par contre, les énergies des clusters  $\text{CoTi}_n$  et  $\text{NiTi}_n$  sont un peu plus supérieures en soulignant que les énergies des clusters  $\text{NiTi}_n$  ont presque le même comportement que celles du titane pur sauf pour quelques tailles telles que  $n=7$  et  $8$  où les clusters dopés par Co et Ni sont plus stables que le titane pur. Donc on peut conclure que le dopage par les atomes Co et Ni influe mieux sur la stabilité du titane pur par rapport au dopage par un atome Fe bien, qu'en générale, leur introduction n'améliore pas vraiment sa stabilité. Nos résultats confirment la stabilité  $\text{Ti}_7$  rapporté comme nombre magique dans des études antérieures. De plus,  $\text{FeTi}_3$ ,  $\text{CoTi}_4$ ,  $\text{NiTi}_4$ ,  $\text{FeTi}_5$ ,  $\text{FeTi}_8$  et  $\text{CoTi}_9$  présentent des stabilités élevées par rapport à leurs autres clusters voisins.

D'après les valeurs du gap HOMO-LUMO calculées une tendance décroissante, en générale, de son évolution à l'augmentation de la taille est constatée. Un comportement métallique peut être observé pour tous les systèmes étudiés, où les clusters dopés ont, quasiment, un plus petit gap par rapport aux clusters de titane pur. De plus les clusters  $\text{FeTi}_n$  ont des gaps moins élevés comparés aux clusters  $\text{CoTi}_n$  et  $\text{NiTi}_n$ , ce qui signifie que l'atome de fer dopant affaiblit la stabilité chimique et améliore mieux le comportement métallique de  $\text{FeTi}_n$  comparé aux clusters  $\text{CoTi}_n$  et  $\text{NiTi}_n$ . Les valeurs de l'affinité électronique VEA sont plus faibles en comparaison avec les valeurs du potentiel d'ionisation VIP, d'où on peut déduire que ces clusters peuvent plus facilement capturer un électron que d'en perdre.

Les calculs du moment magnétique montrent que les petits clusters de titane ont un moment magnétique important et sensible à leurs structures et géométries bien que le titane massif est non magnétique. Tous les moments magnétiques atomiques moyens de spin (SMM) des clusters dans les trois systèmes suivent presque une même tendance d'évolution. L'analyse des densités d'états totales et partielles de certaines structures de basse énergie nous a permis de comprendre l'origine du moment magnétique des deux systèmes  $\text{Ti}_{n+1}$  et  $\text{FeTi}_n$  où les états 3d des atomes Ti et Fe contribuent fortement à la détermination du comportement magnétique des clusters  $\text{Ti}_{n+1}$  et  $\text{FeTi}_n$  alors que la contribution des états 4s est faible et presque négligeable.

Cette étude théorique que nous avons réalisée nous a permis une bonne compréhension des propriétés physique des petits clusters de  $\text{Ti}_{n+1}$  ainsi que l'effet du dopage par substitution d'un atome de titane par d'autres atomes de métaux de transition (Fe, Co et Ni). Elle nous inspire d'éventuelles perspectives pour d'autres travaux de recherches citons :

---

L'étude des plus gros clusters de titane ( $n > 11$ ) et créer des cages à l'intérieur de laquelle un atome dopant s'encapsule,

L'étude des propriétés optiques de ces clusters (métalliques) et leurs interactions avec la lumière sachant qu'ils sont dotés de couleur, qui dépend de leur taille et de leur forme,

L'utilisation de ces structures élémentaires pour élaborer de nouveaux matériaux nano-structurés aux propriétés contrôlables et améliorer leurs fonctionnalités.

# **Annexes**



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 – Guelma



Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière

## ATTESTATION

*Le président du comité d'organisation du première « Séminaire National sur la Simulation Numérique dans les Sciences Appliquées, SNSA I-2016 » organisé le 15 décembre 2016 par la Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière « FMISM », Université 8 mai 1945 Guelma, atteste que Mme, Melle, Mr : «**HAICHOOR Rachida** » a participé et a présenté une communication Poster intitulée :*

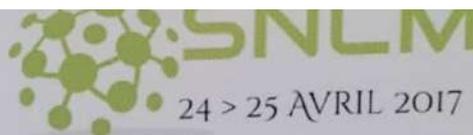
*« Simulation ab initio des propriétés physique des clusters de Tin ( $n=2-15$ ) »*

Co-auteur(s) : *S.Mahtout*

*Le président du comité d'organisation  
Dr. GUEBBA Hamza*



*Président du Comité  
d'Organisation  
Dr. GUEBBA Hamza*



## Attestation de Participation

Le président du 1<sup>er</sup> Séminaire National sur la Chimie des Matériaux, atteste que

**HAICHOIR RACHIDA**

a présenté une communication par Affiche intitulée

«Simulation abinitio des propriétés physique des clusters de FeTin (n=1-10) »

Co-auteurs: S. MAHTOUT

Fait à Boumerdès le : 24/04/2017

Dr. IREKI Amar

Président de SNLM



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement  
Technologique  
Université M'Hamed Bougara Boumerdes  
Faculté des Sciences



02 > 03 Juillet 2019

## Attestation de Participation

Le président de la **Conférence Nationale sur la Chimie des Matériaux**,  
Tenue à l'Université M'hamed Bougara-Boumerdes, les **02** et **03** Juillet 2019, Atteste que

**Haichour Rachida**

a présenté une communication intitulée

Geometries, stabilities, and electronic properties of Fe<sub>2</sub>Tin (n=2-11)

Co-auteur: Mahtout Sofiane

Dr. IREKTI Amar

Président de la CNCM



Fait à Boumerdes le : 02/07/2019

