



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE Master

Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

THÈME

**Etude des propriétés structurales, électroniques et
magnétiques des clusters $\text{Ge}_{10-n}\text{Co}_n$ ($n=0-10$).**

Calcul ab initio

Préparé par :
DEBDOUCHE Halima

Soutenu le : 05/06/2024

Devant le jury :

Président : Mechouma Farid
Rapporteur : Moula Baghdadi
Examineur 1 : Lebga Noudjoud
Examineur 2 : Mameri Samir

MAA Univ BBA
MCB Univ BBA
MCA Univ BBA
MCB Univ BBA

Année Universitaire 2023-2024

Remerciements

À la fin de ma carrière universitaire, je remercie Dieu tout-puissant pour ses bénédictions.

J'adresse mes sincères remerciements à **Dr. MOULA** pour son suivi, ses conseils et son soutien au cours de mon travail.

Je tiens également à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'examiner mon modeste travail.

الاهداء

لم تكن الرحلة قصيرة ولم يكن الحلم قريبا ولا الطريق كان محفوفا بالتسهيلات لكنني فعلتها وفي اللحظة أكثر فخرا اهدي تخرجي

الى من احمل اسمه الذي حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم والرجل الذي سعى طوال حياته ان نكون أفضل منه

والدي العزيز

طاب بك العمر يا سيد الرجال وطبت لي عمرا يا ابي

الى من جعل الله جنة تحت اقدامها وسهلت لي الشدائد بدعائها الى الانسانة العظيمة التي لطالما عاهدتها بالنجاح والتي تمننت ان تقر عينها لرؤيتي في يوم كهذا ها انا اليوم اتممت وعدي واهديته اليك

امي العزيزة

الى ضلع ثابت واماني ايامي الى من شددت عضدي بهم فكانوا لي ينابيع ارتوي منها الى خيرة ايامي وصفوها الى قرة عيني اليكم عائلتي (اخواني اخواتي زوجة اخي اولاد اخوات ابنة اخي) كل باسمه اهديكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي التي لطالما تمنيته

ها انا اليوم أكملت واتممت اول ثمراته بفضلته سبحانه وتعالى الحمد لله على ما وهبني وان يجعلني مباركتا وان يعينني أينما كنت فمن قال انا لها نالها فانا لها وان ابت رغما عنها اتيت بها فالحمد لله شكرا وحبنا وامتنانا على البدء والختام واخر دعواهم ان

الحمد لله رب العالمين

Sommaire

Introduction générale.....2

Chapitre I : Les méthodes de caractérisations des matériaux

I. Introduction.....5

II. Les propriétés structurales des matériaux.....5

II.1 Les propriétés optiques des matériaux.....5

II.2 Les propriétés magnétiques des matériaux.....6

II.3 Les propriétés électroniques.....7

II.4 Les propriétés mécaniques des matériaux.....8

III. Les Méthodes de caractérisation.....8

III.1 Méthodes de caractérisation expérimentale.....9

III.1.1 Les méthodes de caractérisation optique.....9

III.1.2 Méthodes de caractérisation mécanique.....11

III.2 Méthodes semi-empiriques.....13

III.2.1 Définition.....13

III.2.2 Méthode CNDO.....14

III.2.3 Méthode INDO.....14

III.2.4 Méthode MNDO.....14

III.2.5 Méthode AM1.....14

III.2.6 Méthode PM3.....14

III.3 Méthode ab-initio.....15

III.3.1 Equation de Schrödinger.....15

III.3.2 L'Approximation Born-Oppenheimer17

III.3.3 Approximation de Hartree.....18

III.3.4	Approximation de Hartree-Fock.....	18
III.3.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	19
III.3.6	Succès et limites de la DFT.....	23
III.3.7	La méthode du pseudo-potentiel.....	23
III.3.8	La dynamique moléculaire.....	25
IV.	Conclusion.....	27
	Bibliographie.....	28

Chapitre II : Généralités sur les clusters

I.	Introduction.....	32
II.	Les clusters.....	33
II.1	Définitions Cluster.....	33
II.2	Classification des clusters.....	33
II.2.1	Selon la taille.....	33
II.2.2	Selon le type de liaison.....	34
II.3	Propriétés physico-chimiques des clusters.....	35
II.3.1	Propriétés magnétiques.....	35
II.3.2	Propriétés électroniques.....	36
III.	Le Germanium.....	36
III.1	Historique est Définition.....	36
III.2	Propriétés physico-chimiques de Germanium.....	37
III.3	Les propriétés structurales électroniques et magnétiques des clusters Ge_n	38
IV.	Les clusters de cobalt.....	39
IV.1	Propriétés des clusters de cobalt.....	39
	Bibliographie.....	41

Chapitre III : Résultats et discussion

I.	Introduction.....	43
II.	Description du code SIESTA.....	43
II.1	Définition.....	43
II.2	Exécution du code SIESTA.....	44
II.3	Les pseudos potentiels dans le code SIESTA.....	44
II.4	Le fichier d'entrée.....	45
II.5	Descripteurs généraux de système.....	45
III.	Propriétés physiques des clusters de Ge₁₀.....	46
III.1	Propriétés structurales.....	46
III.2	Propriétés électroniques.....	48
III.3	Propriétés magnétiques.....	50
IV.	Propriétés Physiques des clusters Ge₁₀ dopé par Co (Ge_{10-n}Co_n)...52	52
IV.1	Propriétés structurales.....	52
IV.2	Propriétés électroniques.....	55
IV.3	Propriétés magnétiques.....	56
	Bibliographie.....	59
	Conclusion générale.....	61

Liste des tableaux

Numéro de tableau	Titre	Page
II-1	classification des clusters selon les liaisons	35
II-2	Propriétés physico-chimiques de Germanium	37
II-3	Energie de cohésion par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Germanium purs de tailles allant de 2 à 20 atomes	38
II-4	Propriétés physico-chimiques de Cobalt	40
III-1	Propriétés structurales de différentes configurations structurent de clusters Ge_{10}	47
III-2	Energie de cohésion par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Germanium purs de tailles allant de 2 à 20 atomes	48
III-3	Propriétés structurales de clusters $Ge_{10-n}Co_n$	54

LISTE DES FIGURES

Numéro de figure	Titre	page
I-1	Diagramme de bandes énergétique d'un matériau	7
I-2	Schéma du microscope électronique à balayage	9
I-3	Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives	10
I-4	schéma de La spectroscopie Raman	11
I-5	Le principe de traction et courbe de traction	12
I-6	L'essai de flexion 3 points	13
I-7	les méthodes de mesurer la dureté	13
I-8	Diagramme du potentiel et du pseudo potentiel de tous les électrons (et des fonctions d'onde correspondantes)	24
III-1	Densité d'états de la structure Ge ₁₀	50
III-2	Densité d'états partielle de la structure Ge ₁₀	51
III -3	l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atome dans les clusters $Ge_{n-1}Co_n$	55
III-4	HOMO-LUMO gap de cluster de germanium dopé par le cobalt $Ge_{n-1}Co_n$	56
III-5	Moment magnétique atomique par atome dans les clusters $Ge_{n-1}Co_n$	57
III-6	Densité d'états partielle de la structure Ge ₃ Co ₇	57

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, les nanosciences ont connu des avancées significatives grâce aux techniques de manipulation et de caractérisation des nanoparticules, ouvrant la voie à l'étude des structures à l'échelle atomique.

Les nanosciences en physique se concentrent sur les phénomènes et les matériaux à l'échelle nanométrique, où les propriétés peuvent être très différentes de celles observées à plus grande échelle. Par exemple, les nanotubes de carbone ou les nanoparticules métalliques peuvent avoir des propriétés électriques, magnétiques ou optiques uniques en raison de leur taille et de leur structure. Les chercheurs en nanosciences explorent ces propriétés pour créer de nouveaux matériaux, dispositifs et applications dans des domaines tels que l'électronique, la médecine et l'énergie.

L'étude des propriétés microscopiques des matériaux est devenue très importante afin de mieux les exploiter. Parmi les méthodes utilisées pour caractériser les matériaux, on trouve les calculs *ab initio*. Ces calculs sont basés sur les théories fondamentales de la mécanique quantique, ainsi que sur des méthodes de modélisation et de simulation, qui ont connu un grand succès dans ce domaine en raison de leur efficacité, de leur précision et de leur faible coût.

Le code de simulation SIESTA est un outil informatique utilisé en physique de la matière condensée pour simuler les propriétés électroniques des matériaux. Il se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilise des approximations pour résoudre les équations de Schrödinger pour les électrons dans un matériau comme LDA (l'approximation de la densité locale) et GGA (l'approximation du gradient généralisé). SIESTA est largement utilisé pour étudier les propriétés électroniques des surfaces, des interfaces et des nanostructures. Il permet également de prédire des propriétés telles que la structure de bande électronique et la densité d'états.

L'objectif de ce mémoire de master est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de clusters (nanostructures) de germanium. Dans un deuxième temps, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces clusters dopés avec des atomes de cobalt (Co). Tous les calculs dans

INTRODUCTION GENERALE

le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la théorie pseudo-potentielle seront effectués.

Notre travail comporte trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré aux méthodes de caractérisation des matériaux, à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et à la théorie pseudo-potentielle.
- ✓ Le deuxième chapitre est une recherche bibliographique sur les clusters et en particulier les propriétés physico-chimiques des clusters de Ge et Co.
- ✓ Dans le troisième chapitre est une description de code de calcul SIESTA. Est présentée l'analyse et la description des résultats sont également exposés obtenus.
- ✓ J'ai terminé ce travail par une conclusion incluant la précision des résultats obtenus et la pertinence du thème étudié.

Chapitre I :
Les méthodes de caractérisations des
matériaux

I. Introduction

Les méthodes de caractérisation des matériaux en chimie et en physique sont essentielles pour comprendre la structure et les propriétés des molécules. Elles peuvent être classées en trois catégories principales : expérimentales, semi-empiriques et ab initio. Les méthodes expérimentales impliquent la mesure directe de certaines propriétés chimiques, tandis que les méthodes semi-empiriques utilisent des données expérimentales pour paramétrer des modèles théoriques. Enfin, les méthodes ab initio, telles que la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), calculent les propriétés moléculaires à partir des premiers principes de la physique quantique, sans recourir à des paramètres empiriques. Chaque approche présente ses avantages et ses limites, mais ensemble, elles offrent un aperçu complet des structures et des réactions chimiques.

II. Les propriétés structurales des matériaux

Les propriétés structurales des matériaux sont essentielles pour comprendre leur comportement et leurs performances. Elles déterminent l'arrangement des atomes et des molécules dans un matériau, influençant ainsi ses propriétés physiques et chimiques. Parmi ces propriétés on compte la résistance, la ductilité, la conductivité électrique et thermique, entre autres. Comprendre la structure des matériaux est crucial pour concevoir des matériaux aux propriétés spécifiques et pour améliorer les matériaux existants.

II.1 Les propriétés optiques des matériaux

Les propriétés optiques des matériaux sont fondamentalement déterminées par la disposition des atomes ou des molécules à l'échelle microscopique. Voici quelques exemples de ces propriétés et de la manière dont elles sont influencées par la structure :

- **Réflexivité et transmittance** : Ces propriétés dépendent de la manière dont les électrons dans le matériau réagissent à la lumière incidente. Les structures cristallines peuvent avoir des bandes d'énergie spécifiques qui déterminent les niveaux d'absorption, de réflexion et de transmission de la lumière à différentes longueurs d'onde.
- **Réfraction** : La réfraction se produit lorsque la lumière traverse une interface entre deux milieux avec des indices de réfraction différents. La manière dont les

atomes ou les molécules sont arrangés à l'interface peut modifier la trajectoire de la lumière.

- **Diffusion** : La diffusion de la lumière se produit lorsque la lumière interagit avec des inhomogénéités à l'intérieur du matériau, comme des défauts cristallins ou des impuretés. La taille et la distribution de ces inhomogénéités peuvent influencer la quantité de lumière diffusée dans différentes directions.
- **Biréfringence** : Ce phénomène optique se produit dans les matériaux anisotropes, tels que certains cristaux, où la vitesse de propagation de la lumière dépend de sa polarisation et de sa direction de propagation. Cela est dû à la symétrie de la structure cristalline.

II.2 Les propriétés magnétiques des matériaux

Les propriétés magnétiques des matériaux se réfèrent à la manière dont la structure atomique ou moléculaire d'un matériau influence son comportement magnétique. La disposition des atomes dans un matériau peut déterminer s'il présente des propriétés magnétiques et comment celles-ci se manifestent. Voici quelques aspects clés:

- **Ordre magnétique** : Certains matériaux ont une structure atomique qui favorise l'alignement des moments magnétiques des atomes. Cela peut se produire dans les matériaux ferromagnétiques, où les moments magnétiques s'alignent spontanément dans une direction commune, ou dans les matériaux antiferromagnétiques, où les moments s'alignent en alternance dans des directions opposées.
- **Anisotropie magnétique** : La structure cristalline d'un matériau peut conférer une anisotropie magnétique, ce qui signifie que ses propriétés magnétiques varient selon la direction. Par exemple, certains cristaux ont une anisotropie magnétique uni-axiale, ce qui signifie que leurs propriétés magnétiques sont différentes dans une direction spécifique par rapport aux autres directions [1].
- **Domaines magnétiques** : Les matériaux magnétiques peuvent être divisés en domaines magnétiques, où les moments magnétiques sont alignés de manière cohérente. La taille et la forme de ces domaines peuvent être influencées par la structure cristalline du matériau, ainsi que par des facteurs externes tels que la température et le champ magnétique appliqué [2].

- **Effets de taille** : À l'échelle nanométrique, la structure et la forme des nanoparticules peuvent influencer leurs propriétés magnétiques. Par exemple, les nanoparticules de fer peuvent présenter une aimantation différente de celle de leur équivalent massif en raison de la présence de parois de domaines et d'effets de surface

II.3 Les propriétés électroniques

Les propriétés des matériaux sont liées à la manière dont la structure atomique ou moléculaire d'un matériau influence son comportement électronique. Cela inclut des aspects tels que la conductivité électrique, la bande interdite, la mobilité des porteurs de charge et la densité d'états électroniques. Voici quelques éléments clés :

- **Bande interdite** : La bande interdite est l'écart d'énergie entre la plus haute bande d'énergie remplie (bande de valence) et la plus basse bande d'énergie vide (bande de conduction). La largeur de la bande interdite détermine si un matériau est un isolant, un semi-conducteur ou un conducteur.

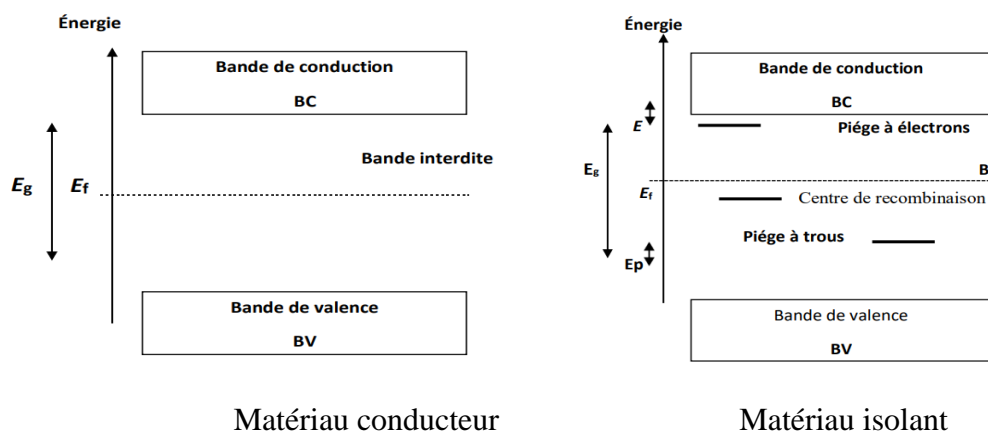


Figure I-1 : Diagramme de bandes énergétique d'un matériau [3].

- **Structure de bande électronique** : La structure de bande électronique d'un matériau, déterminée par sa structure cristalline, influence sa conductivité électrique. Par exemple, les semi-conducteurs ont une bande interdite étroite qui leur permet de conduire l'électricité à des températures et des conditions spécifiques.
- **Dopage** : L'incorporation contrôlée d'impuretés dans un matériau, appelée dopage, peut modifier ses propriétés électroniques. Par exemple, dans les semi-conducteurs

dopés de type n, des impuretés ajoutées fournissent des électrons supplémentaires, augmentant ainsi la conductivité électrique.

- **Effets de taille** : À l'échelle nanométrique, la taille et la forme des nanoparticules peuvent avoir un impact significatif sur leurs propriétés électroniques. Par exemple, les nanotubes de carbone ont des propriétés conductrices exceptionnelles en raison de leur structure unidimensionnelle et de leur grande surface spécifique.
- **Mobilité des porteurs de charge** : La mobilité des porteurs de charge dans un matériau détermine sa capacité à transporter des charges électriques. Cette propriété est influencée par des facteurs tels que la structure cristalline, la pureté du matériau et la température.

II.4 Les propriétés mécaniques des matériaux

Les propriétés mécaniques des matériaux font référence à leur comportement sous contrainte, incluant la résistance, la ductilité, la ténacité, la dureté, et l'élasticité. Elles dépendent de la structure cristalline, de la liaison atomique, et des défauts de la structure, et influencent la manière dont les matériaux répondent aux forces externes et internes.

III. Les Méthodes de caractérisation

Les méthodes de caractérisation en science des matériaux sont essentielles pour comprendre les propriétés physiques, chimiques et structurales des substances. Elles peuvent être regroupées en trois grandes catégories : expérimentales, semi-empiriques et ab initio. Les méthodes expérimentales impliquent la manipulation directe de l'échantillon, telles que la spectroscopie, la microscopie et les tests mécaniques.

Les approches semi-empiriques combinent des éléments expérimentaux avec des modèles théoriques pour interpréter les données, comme la méthode des premiers principes et les simulations moléculaires.

Enfin, les méthodes ab initio reposent sur des calculs théoriques basés sur les lois fondamentales de la physique, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour prédire les propriétés des matériaux sans recourir à des données expérimentales. Chacune de ces approches offre des perspectives uniques pour explorer et comprendre

la nature des matériaux, contribuant ainsi à des avancées significatives dans divers domaines de la science et de l'ingénierie

III.1 Méthodes de caractérisation expérimentale

La caractérisation expérimentale des propriétés implique l'utilisation de diverses méthodes pour mesurer, observer ou analyser les caractéristiques d'un matériau, d'un système ou d'un phénomène. Ces méthodes peuvent inclure des techniques de mesure directe, telles que la spectroscopie, la microscopie, la chromatographie.

En combinant différentes techniques, les chercheurs peuvent obtenir une compréhension approfondie des propriétés physiques, chimiques ou biologiques d'un système.

III.1.1 Les méthodes de caractérisation optique

III.1.1.a La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

C'est une technique de microscopie électronique à haute résolution qui consiste à bombarder un échantillon de matière avec un faisceau d'électrons [4]. Lorsque l'échantillon interagit avec le faisceau, une série de lignes apparaissent. Ces lignes sont monochromatiques. Le degré de ces couleurs est dû à la concentration d'électrons avec émission d'un signal électrique. Comme la longueur d'onde de la couleur représente une caractéristique, comme pour les signaux, elle est programmée pour donner des informations sur l'échantillon étudié.

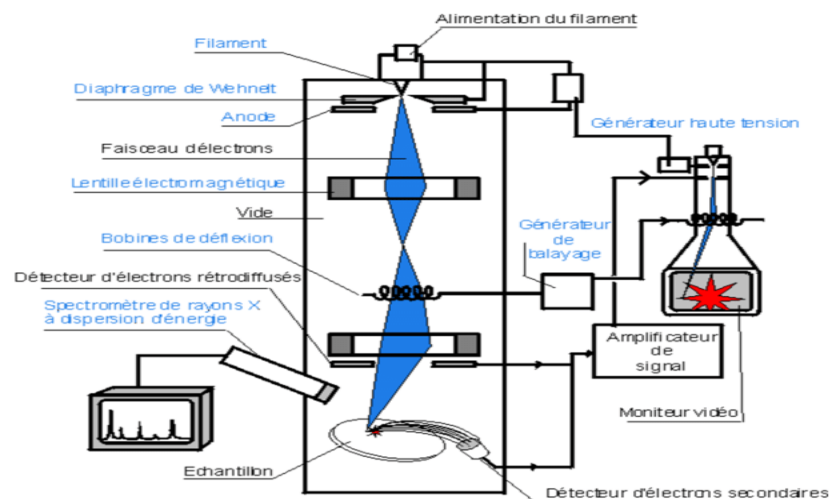


Figure I-2 : Schéma du microscope électronique à balayage [5].

III.1.1.b La diffraction des rayons X

La diffraction de RX est une méthode d'analyse physico-chimique pour caractérisation du cristal. Cette technologie repose principalement sur des rayons de courte longueur d'onde [6]. Cette interaction des ondes conduit à plusieurs autres phénomènes.

- L'absorption (transformation de l'énergie Absorbée en chaleur par la vibration du réseau)
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée En imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident.
- La diffusion : Cette interférence entre les rayons et l'échantillon peut être soit constructive, soit destructive. Lorsque l'interférence est constructive, on peut déterminer les directions selon la loi de Bragg [6] :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

d_{hkl} La distance interarticulaire

θ L'angle d'incidence des rayons X

n un entier.

λ La longueur d'onde des rayons X

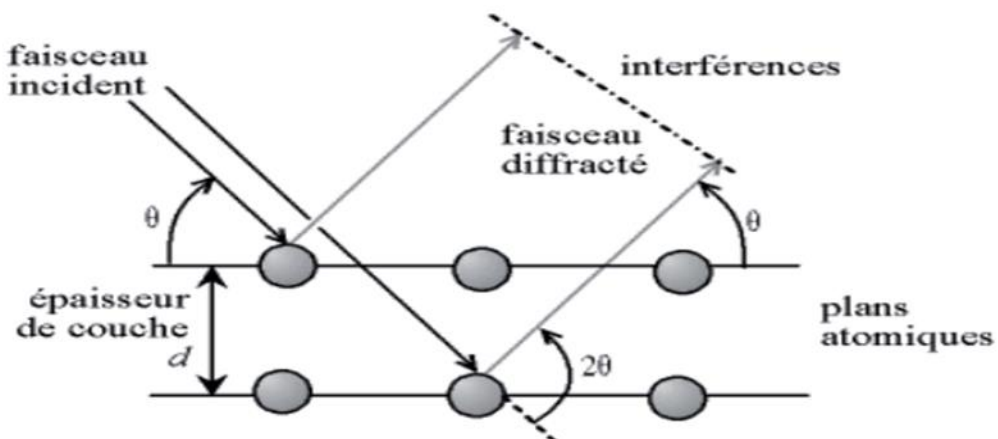


Figure I-3 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [6].

III.1.1.c La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique analytique qui étudie les interactions entre la lumière monochromatique et la matière. Lorsque l'échantillon interagit avec le laser, une petite partie de cette lumière est diffusée à différentes longueurs d'onde. Cette différence de longueur d'onde pour la lumière incidente est due aux changements dans les niveaux d'énergie moléculaire. La lumière diffusée est ensuite collectée et son intensité mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur ou d'un capteur optoélectronique. [7]

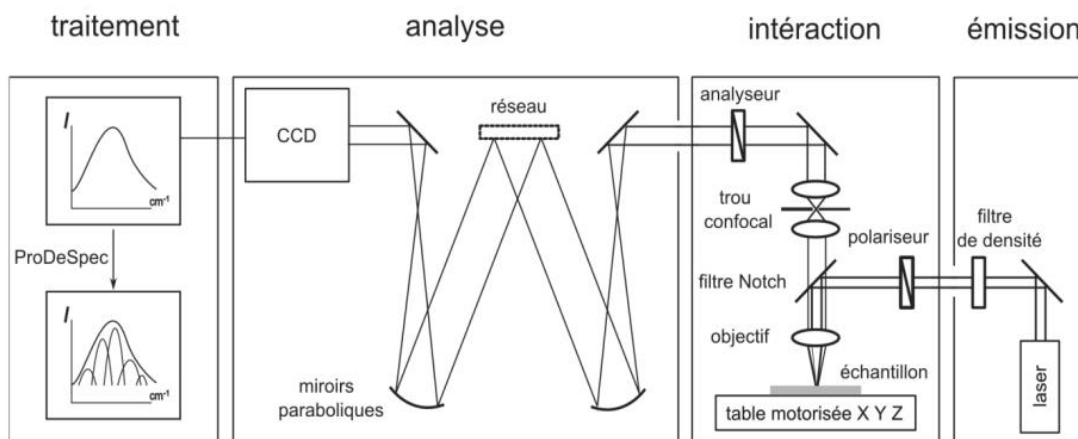


Figure I-4 : schéma de La spectroscopie Raman [8].

III.1.2 Méthodes de caractérisation mécanique

III.1.2.a Définition de la caractérisation mécanique

Il s'agit de soumettre l'échantillon ou le matériau à diverses expériences ou contraintes mécaniques et d'étudier son comportement. Il existe un certain nombre d'essais. Parmi les essais mécanique les plus courants on peut citer : les essais traction ; la fatigue ; flexion ; compression ; la dureté ; essai de fluage (essai à haute température sous charge constant) et d'élasticité [9].

III.1.2.b Essai de traction

C'est l'un des essais les plus courants pour évaluer les propriétés des matériaux. Il s'effectue en appliquant deux forces de traction, d'intensité égale et opposée, sur un échantillon de dimensions uniformes.

La forme géométrique de cet échantillon est souvent cylindrique ou prismatique [9].

Et en mesurant l'étendue de son allongement et de sa ductilité. Ces déformations qui se produisent sur l'échantillon nous permettent de tracer la courbe de contrainte σ en fonction de la déformation ε .

Avec :

$$\text{La contrainte } \sigma = \frac{F}{S_0}$$

F forces appliqué (N)

S₀ Section initiale en mm²

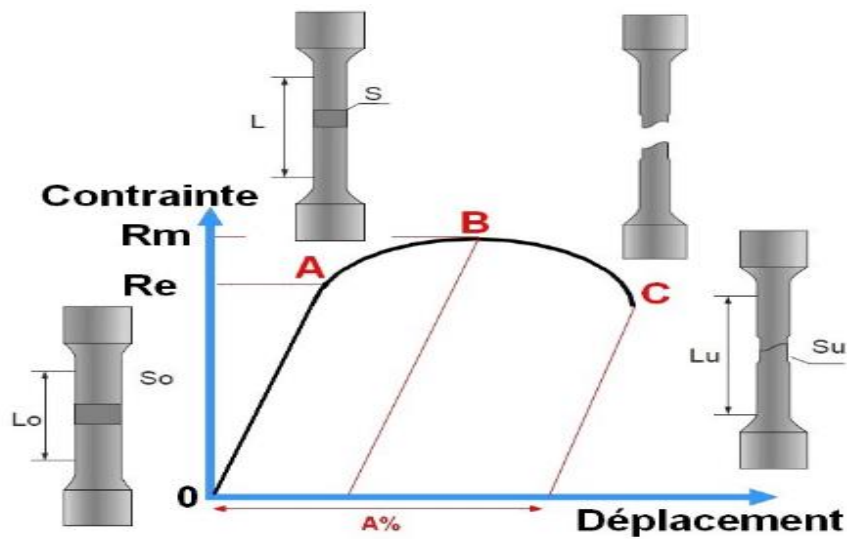


Figure I-5 : Le principe de traction et courbe de traction [10].

Déplacement (l'allongement Relatif ou la déformation)

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Et on a :
$$\Delta L = \frac{L_0 - L}{L_0}$$

L_0 Longueur initiale

$$A\% = \frac{L - L_0}{L_0} \text{ L'allongement a la rupture}$$

III.1.2.c La flexion

Il s'agit d'appliquer des forces ou des charges à un échantillon du matériau de telle sorte que ces forces soient perpendiculaires à la longueur de l'échantillon et que la flexion se produit en trois ou quatre points.

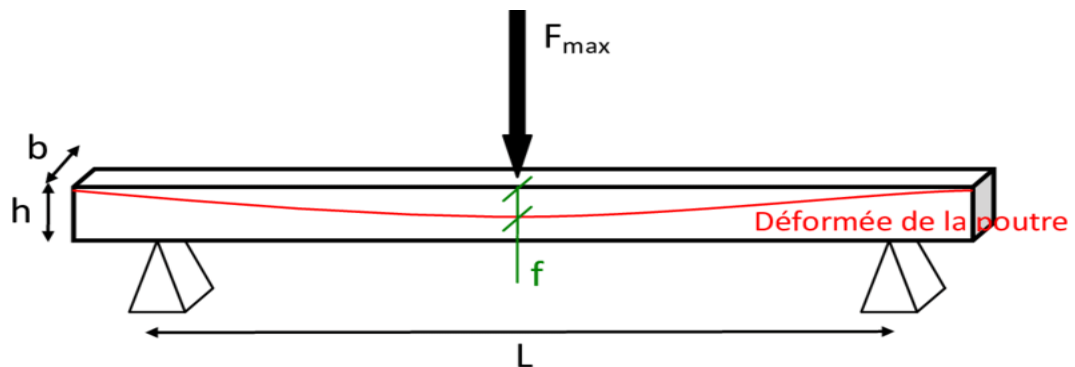


Figure I-6 : L'essai de flexion 3 points [11].

III.1.2.d La dureté

Il s'agit de déterminer la valeur de la résistance du matériau à la pénétration d'objets plus durs. Il existe quelques méthodes pour mesurer la dureté : la dureté brinell (HB), la dureté Vickers (HV), les duretés de Rockwell C, Rockwell B (HRC et HRB).

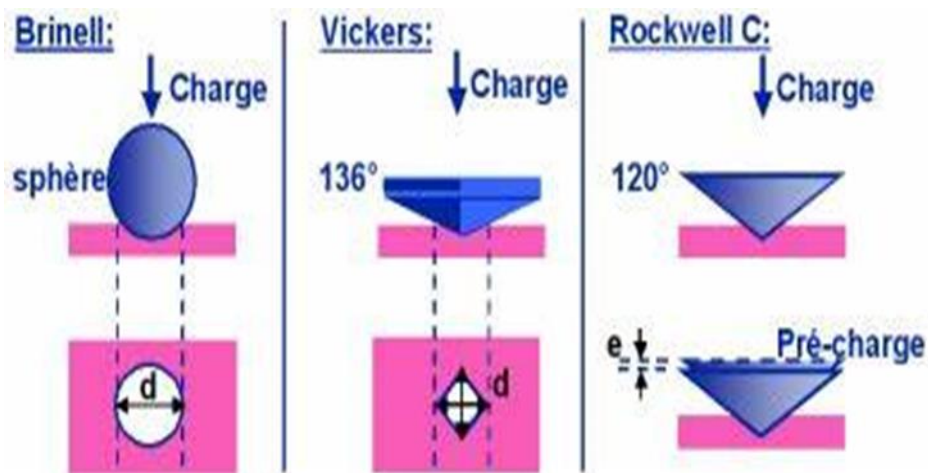


Figure I-7 : les méthodes de mesurer la dureté [12]

III.2 Méthodes semi-empiriques

III.2.1 Définition

C'est une technique qui permet d'étudier des molécules composées de milliers d'atomes. Méthodes semi-empiriques s'appuie sur la mécanique quantique pour déterminer l'énergie et la distribution des électrons et utilise des données expérimentales. Cette technique ne prend en compte que les électrons de valence dans

son traitement quantique, car ce sont eux qui sont principalement impliqués dans les réactions, ce qui lui permet d'utiliser un hamiltonien plus simple [13].

Et sauvegarder des informations exactes et est largement applicable il existe plusieurs méthode semi-empirique :

III.2.2 Méthode CNDO (Complete Neglecting of Differential Overlap)

Méthode CNDO cette méthode basée sur une approximation dans laquelle on néglige les termes différentiels des orbitales atomiques lors du calcul des intégrales de recouvrement et de la répulsion nucléaire. Elle permet de simplifier le calcul des énergies et des propriétés moléculaires, en particulier pour les systèmes organiques.

III.2.3 Méthode INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlap)

Méthode INDO, une méthode de chimie quantique utilisée pour calculer les propriétés électroniques des molécules. Elle est basée sur l'approximation de négliger les différences interférence entre les orbitales atomiques, ce qui simplifie les calculs tout en maintenant une bonne précision pour les molécules organiques de taille modérée. Son principe repose sur la superposition des orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires, en tenant compte de l'interaction entre les électrons et les noyaux atomiques.

III.2.4 Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap)

Il s'agit d'un ancien modèle qui repose sur la détermination d'intégrales à partir de données spectrales d'atomes isolés. Elle utilise également l'idée d'interactions multipolaires pour évaluer les intégrales. Les restrictions de la méthode MNDO. Apparaît dans l'incapacité de décrire la liaison hydrogène. En raison de la forte répulsion entre les molécules. La méthode MNDO se caractérise par une faible fiabilité. Généralement dans la prévision des températures de formation [14].

III.2.5 Méthode AM1 (Austin Model 1)

Elle se combine avec MNDO dans une approche similaire pour approximer les intégrales doubles, mais AM introduit des modifications pour améliorer la température de formation. Ce modèle prête également attention à la répulsion nucléaire et à la possibilité d'ionisation, mais il existe encore des lacunes dans la surestimation des fondamentaux et la prédiction est incorrecte.

III.2.6 Méthode PM3 (Parametric Méthode 3)

Il s'agit d'un modèle plus précis et comprenant de nombreux éléments. Il a également été utilisé pour estimer les propriétés moléculaires.

Ce modèle est basé sur l'hamiltonien AM1, mais il permet d'améliorer la stratégie de détermination des paramètres des propriétés moléculaires. Il est également considéré comme un modèle plus flexible avec une vitesse de calcul rapide.

III.3 Méthode Ab-initio

La caractérisation ab initio repose sur les principes de la physique quantique et de la mécanique quantique, en particulier sur l'équation de Schrödinger. Elle permet de calculer les propriétés électroniques et structurales des matériaux en résolvant cette équation pour chaque atome dans le matériau. Cette méthode prend en compte les interactions entre les électrons et les noyaux atomiques de manière précise et exhaustive, ce qui permet une description détaillée du comportement des matériaux à l'échelle atomique. Les calculs Ab initio sont basés sur des approximations contrôlées, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et approximations qui y sont présentes, approximative de Born Oppenheimer et l'approximation OM-CLOA [15]. Qui permettent de simplifier les calculs tout en conservant une précision raisonnable. En utilisant des supercalculateurs et des logiciels spécialisés, les chercheurs peuvent prédire un large éventail de propriétés matérielles, notamment les structures cristallines, les propriétés électroniques (comme les bandes d'énergie et les niveaux de Fermi), les forces interatomiques, les énergies de formation de défauts et les réactions chimiques. Les résultats des simulations ab initio sont souvent comparés aux données expérimentales pour valider les modèles théoriques et améliorer leur précision. Cette méthode est particulièrement utile pour concevoir de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques, comme les semi-conducteurs pour l'électronique. La caractérisation ab initio est une approche puissante et polyvalente pour étudier et prédire les propriétés des matériaux à l'échelle atomique, ouvrant la voie à de nombreuses applications dans divers domaines de la science et de la technologie.

III.3.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [16] est une équation fondamentale de la physique quantique qui décrit comment l'état d'un système quantique évolue dans le temps. Elle

est utilisée pour décrire le comportement des particules subatomiques, comme les électrons, dans des systèmes quantiques. En termes simples, elle décrit comment la fonction d'onde d'un système change dans le temps, en prenant en compte l'énergie totale du système et les forces qui y agissent.

$$H \psi = E \psi \dots\dots\dots(I.1)$$

Avec :

E est l'énergie totale du système. ψ Est la fonction d'onde du système et H est l'opérateur Hamiltonien.

L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \dots\dots\dots (I.2)$$

Où

T_e Est l'énergie cinétique des électrons

$$T_e = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_i} \right)$$

T_N Est l'énergie cinétique des noyaux

$$T_N = \sum_\alpha \left(\frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} \right)$$

V_{ee} L'énergie potentielle d'interaction entre les électrons

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

V_{NN} L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

V_{eN} L'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux.

$$V_{eN} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$$

Avec :

m_i Est la masse de l'électron.

m_α Étant la masse du noyau

r_i Le vecteur de position de l'électron i .

R_α, R_β désignent les coordonnées des noyaux.

P_i Est la quantité de mouvement de l'électron.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i \neq \alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \dots \dots \dots (I.3)$$

La solution exacte de l'équation de Schrödinger est difficile à expérimenter et impossible à réaliser dans le cas d'un système de particules en interaction [17], de sorte que des approximations sont utilisées pour parvenir à des solutions acceptables.

III.3.2 L'Approximation Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est un concept fondamental de la chimie quantique qui repose sur la séparation des mouvements des électrons et des noyaux dans une molécule. Cette approximation est apparue en 1927[18]. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux en raison de la différence de masse environ 1836 fois moindre que celle du proton. Cette différence de mouvement nous permet de traiter le mouvement des noyaux de manière classique, alors que pour le mouvement des électrons, nous le traitons de manière quantitative Par conséquent :

$T_N = 0$ et V_{NN} Est constante [19].

L'hamiltonien s'écrira dans ce cas sous la forme suivante :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} \dots \dots \dots (I.4)$$

L'équation de Schrödinger d'onde du système s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i \neq \alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec : ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système

L'approximation de Born-Oppenheimer devient inefficace lorsque les effets des mouvements des noyaux deviennent comparables à ceux des électrons. Cela peut se produire dans des situations où les noyaux se déplacent à des vitesses très élevées, comme dans des réactions chimiques très rapides ou dans des systèmes où les distances

entre les noyaux varient rapidement, comme dans les réactions nucléaires ou les processus de diffusion à haute énergie.

Dans ces cas, les interactions entre les électrons et les noyaux ne peuvent plus être considérées comme indépendantes, et une approche plus sophistiquée, prenant en compte les mouvements simultanés des électrons et des noyaux, doit être utilisée.

III.3.3 Approximation de Hartree

En 1928 Hartree a proposé cette méthode afin de résoudre le problème de la résolution précise de l'équation de Schrödinger pour plus d'un électron [20]. L'idée de base de cette méthode est de considérer que les électrons se déplacent selon un mouvement indépendant les uns des autres et l'interaction qui existe dans cette approximation c'est l'interaction des électrons avec le potentiel créé par les autres électrons les plus proches, ce qui nous permet d'écrire la fonction d'onde comme suit

Ce qui nous permet d'écrire l'hamiltonien comme suit :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} h_i \dots\dots\dots(I.6)$$

Avec :

h_i Est l'hamiltonien de chaque électron : $h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eN} + V_{ee}$

V_{ee} Représente la répulsion coulombienne entre les électrons ou potentiel d'interactions électron-électron

V_{eN} L'interaction électron-noyaux.

Cela nous permet également d'écrire la fonction d'onde du système électronique sous la forme du produit de la fonction d'onde pour chaque électron.

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^{N_e} \psi_i(\vec{r}_i) \dots\dots\dots(I.7)$$

Et $h_i \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \dots\dots\dots(I.8)$

Cette approximation est basée sur des électrons libres et ignore les interactions entre les électrons et les états de spin, c'est-à-dire qu'elle ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, car cette hypothèse a conduit à une description incomplète du système.

III.3.4 Approximation de Hartree-Fock

Le physicien Valdomir Aleksanderovich Fock a fait remarquer en 1930 que la fonction d'onde de Hartree ne tenait pas compte du principe d'exclusion de Pauli, c'est-

à-dire que dans le cas d'une rotation électronique (commutation) [21], le signe de la fonction d'onde doit changer Hartree et Fock ont souligné que ce théorème ne peut être réalisé que si une fonction d'onde est écrite sous la forme d'un déterminant, qui est maintenant connu sous le nom de déterminant de Slater :

$$\psi(r_1\phi_1, r_2\phi_2 \dots r_N\phi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\phi_1) & \dots & \psi_1(r_N\phi_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\phi_1) & \dots & \psi_N(r_N\phi_N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(I.9)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Le facteur de normalisation.

r_N Variable d'espace

ϕ_N Variable de spin

Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux électrons dans un système quantique ne peuvent pas occuper simultanément le même état quantique en raison de leur nature de fermions, nécessitant une fonction d'onde collective asymétrique. Le déterminant de Slater est une fonction d'onde asymétrique utilisée pour décrire l'état quantique de plusieurs électrons dans un système tel qu'un atome ou une molécule. Cette asymétrie signifie que si deux électrons sont échangés, le signe de la fonction d'onde change (-1), reflétant le comportement des fermions comme les électrons, soumis au principe d'exclusion de Pauli [22] [23].

Le déterminant de Slater est construit à partir des fonctions d'onde des électrons individuels, combinées de manière à assurer que la fonction d'onde globale du système respecte cette contrainte. Pour un système à N électrons, le principe d'exclusion de Pauli impose également des restrictions sur la distribution des électrons dans les atomes et les molécules. Ainsi, le déterminant de Slater constitue une représentation mathématique permettant de décrire ces systèmes tout en respectant cette contrainte fondamentale de la physique quantique [22] [23].

III.3.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Il s'agit de l'approche théorique de la chimie quantique. Elle a été introduite pour la première fois par Thomas en 1930 et Fermi en 1927, et a été affinée par Dirac en 1930[24]. Cette idée suggère que les propriétés électroniques des systèmes de particules ou de cristaux peuvent être calculées en termes de densités d'électrons plutôt qu'en termes d'orbitales d'électrons. Ce principe repose sur le fait que l'énergie totale ne

dépend que de la densité d'électrons et non de la distribution des électrons. De plus, l'aspect unitaire de la diffusion permet une interprétation "chimique" de la fonction d'onde produite par ce type de formalisme [25]. En 1964, Kuhn et Hohenberg l'ont prouvé avec deux théories qui établissaient la relation entre l'énergie de l'état fondamental d'un système et sa densité électronique. Un an plus tard, Kuhn et Sham ont commencé à utiliser la DFT [26].

III.3.5.a Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Cette théorie a été formulée en 1964 par Hohenberg et Kohn, et c'est l'un des résultats fondamentaux de la théorie DFT développée sur la base de la théorie de Thomas Fermi [26]. Il affirme que l'énergie fondamentale d'un système quantique dépend uniquement de sa densité électronique, ce qui nous permet de connaître les propriétés précises d'un système contenant un grand nombre de particules en interaction qui développent un potentiel externe. Il repose sur deux théories fondamentales.

• Théorème 1

Étant donné que l'hamiltonien peut être déterminé à partir du potentiel externe du système et que le nombre d'électrons peut également être déterminé à partir de la densité, les propriétés exactes de l'état fondamental du système et la fonction d'onde de nombreux électrons peuvent être déterminées à partir de la seule densité. Elle est utilisée comme variable pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Le nombre total d'électrons N dans un système électronique Il est donné par la relation suivante :

$$\int \rho(r) dr = N \dots\dots\dots (I.10)$$

Soit :

N est le nombre total d'électrons et $\rho(r)$ la densité électronique des particules

Et

$$E = E[\rho(r)] \dots\dots\dots (I.11)$$

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}[\rho(r)] dr \dots\dots\dots (I.12)$$

Avec :

$$V_{eN} = \int V_{ext}[\rho(r)] dr \text{ L'interaction noyaux - électrons}$$

$F[\rho(r)] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ Est une fonctionnelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

• **Théorème 2**

Cette théorie implique que l'énergie est une fonctionnelle totale d'un système composé de plusieurs particules correspond à l'état fondamental. C'est-à-dire que l'énergie du système atteint sa valeur minimale si la densité électronique est la densité de l'état fondamental [25].

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho(r)] \dots \dots \dots (I.13)$$

III.3.5.b Les équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham sont le fondement de la méthode de la DFT (density functional theory). Elles ont été introduites par Walter Kohn et Lu Sham en 1965 [26]. Ces équations sont une reformulation du problème des électrons dans un système, en le ramenant à un système fictif d'électrons non-interactifs évoluant dans un potentiel effectif. Les équations de Kohn-Sham sont composées d'équations de Schrödinger pour des électrons fictifs, appelés électrons de Kohn-Sham, qui évoluent dans un potentiel effectif auto-consistent, qui est une somme du potentiel extérieur et d'un potentiel d'échange-correlation, qui prend en compte l'effet d'interaction entre les électrons.

Ces équations prennent la forme d'un ensemble d'équations aux valeurs propres, où les valeurs propres représentent les niveaux d'énergie des électrons de Kohn-Sham et les fonctions d'ondes associées donnent leur distribution spatiale dans le système. En résolvant ces équations.

Donc

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_{eff} \right) \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \dots \dots \dots (I.15)$$

V_{eff} Potentiel effectif

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{XC} \dots \dots \dots (I.16)$$

$V_H(r)$ Potentiel de Hartree

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(\acute{r})}{|r-\acute{r}|} d\acute{r} \dots \dots \dots (I.17)$$

V_{XC} le potentiel d'échange et de corrélation .

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \dots\dots\dots (I.18)$$

$\rho(r)$ La densité de Kohn-Sham est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \psi_i^*(r)\psi_i(r) \dots\dots\dots (I.19)$$

III.3.5.c La fonctionnelle d'échange –corrélation

Pour calculer l'énergie d'un système électronique, il faut utiliser l'approximation de corrélation mutuelle. Elle inclut à la fois l'énergie d'échange, qui mesure l'asymétrie totale de l'onde et le manque de symétrie des électrons. Quant à l'énergie de corrélation, elle exprime les interactions répulsives qui se produisent entre les électrons.

• **Approximation de la densité locale LDA**

L'approximation de la densité locale était considérée comme la base des fonctions de corrélation croisée modernes, et c'est l'une des difficultés auxquelles Cohen-Sham a été confronté dans ses développements. Cette approximation est basée sur la valeur locale de la densité, qui change lentement, de sorte que la corrélation L'énergie d'échange de chaque électron d'un gaz N corps homogène avec densité est identique à l'énergie d'échange de corrélation de l'électron dans le cas du régime de densité.

De plus, cette énergie d'échange de liaison est déterminée par des calculs de Monte Carlo ou de dynamique moléculaire Dirigé par Ciberley et Alder [27]. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit se la forme :

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] dr \dots\dots\dots (I.20)$$

ε_{XC}^{LDA} L'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme De densité ρ constante. L'approximation de cette énergie donner par :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho] \dots\dots\dots (I.21)$$

Avec

ε_X L'énergie d'échange.

ε_C L'énergie de corrélation.

• **L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)**

En raison de l'inhomogénéité du nuage électronique au niveau moléculaire du système, nous avons besoin de cette correction, appelée approximation du gradient généralisé

[28]. Cette correction ne dépend pas seulement de la densité de charge mais prend également en compte son gradient. L'article combine un grand nombre de fonctions pour arriver à un résultat généralisé qui permet la réalisation de ces fonctions. L'approximation énergétique E_{XC} donnée par:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr \dots\dots\dots (I.22)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ La fonction d'échange et de corrélation

Où

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \dots\dots\dots (I.23)$$

III.3.6 Succès et limites de la DFT

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a révolutionné la chimie quantique et la physique quantique en offrant une approche efficace pour prédire les propriétés des systèmes moléculaires. Ses succès comprennent sa capacité à prédire avec précision les géométries moléculaires, les énergies d'ionisation, les affinités électroniques, et les spectres de divers systèmes moléculaires.

De plus, la DFT fournit un bon compromis entre la précision et coût computationnel, ce qui est, en fait, un outil de choix pour étudier de grands systèmes.

Cependant, la DFT a ses limites. Par exemple, elle peut avoir des difficultés à reproduire avec précision les réactions de dispersion, qui sont des réactions importantes dans de nombreux systèmes chimiques. En outre, certaines réactions chimiques complexes, telles que les processus de transfert de protons ou les réactions catalytiques, peuvent être difficiles à modéliser avec précision en utilisant uniquement la DFT. En outre, la DFT peut sous-estimer les énergies d'activation des réactions chimiques, en particulier dans les systèmes fortement corrélés. Enfin, le choix de la bonne fonction de densité est crucial pour obtenir des résultats fiables, mais il peut être difficile de décider quelle fonction utiliser dans chaque cas.

III.3.7 La méthode du pseudo-potentiel

Sur la base d'expériences qui déterminent les propriétés des molécules et des solides, nous pouvons classer les électrons en deux catégories. La première catégorie est celle des électrons qui se trouvent près du noyau. Ces électrons ont l'énergie la plus faible. Ils ont également de fortes vibrations autour du noyau. Ils sont appelés électrons du noyau

et ne forment pas de liaisons. Le deuxième type d'électrons est appelé électrons de valence, qui sont des électrons éloignés du noyau. Ils jouent un rôle clé dans la détermination des propriétés physiques et chimiques. Les fonctions d'onde des deux types d'électrons sont orthogonales et si l'on prend en compte les électrons du noyau, les calculs deviennent difficiles. Pour faciliter le calcul, et en supposant que les électrons du noyau ont moins d'énergie, nous les remplaçons par un potentiel qui affecte les électrons de valence et les supprime du calcul, de sorte que le nombre d'électrons pris en compte est beaucoup plus faible. C'est la source de la pseudo-approximation, où les interactions entre le noyau et les électrons de valence et entre ces derniers et les électrons du noyau deviennent des pseudo-potentiels.

Dans la partie pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ des électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{ps}(r)$ [29]. L'équation $\psi(r) = \psi^{ps}(r)$ est imposée à l'extérieur et à l'intérieur du champ de rayon (r_c) autour de l'atome (Figure I.8) [29].

La forme $\psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à éliminer les nœuds et les oscillations dus à l'orthogonalité des fonctions d'onde et le rayon r_c est le rayon qui définit la région fondamentale [29].

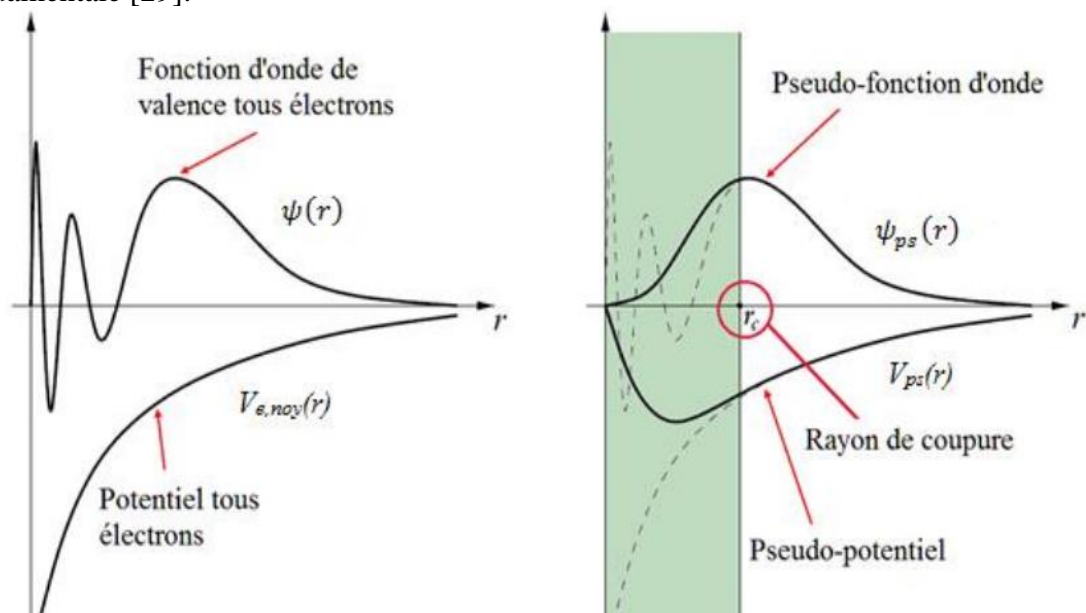


Figure I-8 : Diagramme du potentiel et du pseudo potentiel de tous les électrons (et des fonctions d'onde correspondantes) [29].

III.3.7.a Pseudo-potentiel à norme conservée

En 1979, Hamann, Schlüter et Chiang. Cette méthode est appelée approximation élémentaire car elle est basée sur des principes élémentaires et fondamentaux et ne s'adapte pas à l'expérimentation [30]. Il existe plusieurs critères pour qu'il s'agisse d'une approximation valide:

- Pour une même configuration atomique les énergies de valence de la fonction pseudo-onde et de la fonction d'onde entièrement électronique sont égales.
- La fonction de pseudo-onde est cohérente avec la fonction d'onde entièrement électronique en dehors du rayon du noyau pour $r_c < r$:

$$V_{PC}(r) = V_{e, noy}(r) \dots \dots \dots (I.24)$$

$$\psi^{ps}(r) = \psi(r) \dots \dots \dots (I.25)$$

- Rétention complète des frais dans les domaines clés :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_{n,l}^{PC}(r)|^2 \dots \dots \dots (I.26)$$

- La dérivée logarithmique au rayon de la fonction d'onde est définie comme suit :

$$d(\varepsilon, r) = \frac{\partial \ln \psi_{n,l}(r)}{\partial r} \dots \dots \dots (I.28)$$

Où :

ε Valeurs propres

$\psi_{n,l}(r)$ La partie radiale de la fonction d'onde .et on vérifie que :

$$d(\varepsilon, r_c) = d(\varepsilon, r) \dots \dots \dots (I.29)$$

En appliquant ce procédé, on obtient finalement un potentiel avec une bonne transférabilité principalement due aux dernières conditions.

III.3.8 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire repose sur la modélisation du mouvement des atomes et des molécules dans un système donné. Pour ce fait, on utilise les principes de la physique classique, notamment les lois de Newton.

Pour décrire les interactions entre les particules et prédire leur comportement au fil du temps. En pratique, cela implique de résoudre numériquement les équations du mouvement pour chaque particule du système, en prenant en compte les forces qui

agissent sur elles, telles que les forces de van der Waals, les liaisons chimiques et les interactions électrostatiques. Ces simulations permettent de comprendre divers phénomènes, comme la diffusion moléculaire, la conformation des protéines.

Les réactions chimiques et les transitions de phase. La dynamique moléculaire est largement utilisée dans de nombreux domaines, notamment la chimie, la biologie, la physique des matériaux et la pharmacologie, pour étudier le comportement des systèmes à l'échelle atomique et moléculaire.

III.3.8.a Méthode de la plus grande pente

Dans la méthode de la plus grande pente, à chaque étape de la simulation, les forces qui agissent sur les atomes sont calculées à partir du gradient de l'énergie potentielle par rapport aux positions atomiques. Ensuite, chaque atome est déplacé dans la direction opposée à la force qui lui est appliquée, avec une certaine taille de pas déterminée par un paramètre appelé le pas de gradient.

Ce processus est répété jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre, où les forces sont minimisées et les déplacements atomiques sont négligeables. Cependant, la méthode de la plus grande pente peut être inefficace dans les systèmes où l'énergie potentielle présente des paysages énergétiques complexes avec de nombreux minima locaux, car elle a tendance à rester piégée dans des creux énergétiques locaux plutôt que de converger rapidement vers le minimum global. Pour surmonter ce problème, d'autres méthodes d'optimisation plus avancées telles que la méthode de Newton-Raphson ou les méthodes de gradient conjugué sont souvent utilisées en dynamique moléculaire.

III.3.8.b Méthode du gradient conjugué

La méthode de couplage de gradient (CG) est similaire à la méthode de descente la plus raide, mais utilise les itérations précédentes pour optimiser la direction et le degré. Cette méthode converge mieux vers le minimum d'énergie, mais prend environ deux fois le temps de calcul de la méthode SD. La taille du pas est ajustée à chaque cycle pour maximiser la réduction d'énergie, ce qui accélère la convergence près du minimum. Toutefois, cette méthode peut s'avérer inefficace dans le cas de structures fortement déformées. Pour utiliser les avantages des deux méthodes, il est recommandé de commencer par la méthode SD pour une convergence rapide, puis de passer à la méthode CG pour rechercher efficacement l'état fondamental près du minimum. Ces

méthodes conviennent à la dynamique moléculaire lorsque l'énergie de la structure est stable.

III.3.8.c Méthode du recuit simulé

La méthode du recuit simulé (SA pour Simulated Annealing en anglais) est inspirée du processus physique de recuit dans la métallurgie, où un matériau est chauffé puis refroidi lentement pour atteindre un état d'équilibre avec une structure cristalline optimale.

En informatique, SA est un algorithme de recherche probabiliste utilisé pour résoudre des problèmes d'optimisation, notamment ceux avec de multiples optima locaux. Le principe de base est de simuler le processus de recuit en explorant l'espace des solutions de manière probabiliste. À chaque étape, l'algorithme considère un voisinage de la solution courante et décide de se déplacer vers une nouvelle solution en fonction de la qualité de cette dernière et d'une probabilité qui diminue au fil du temps.

Cela permet à l'algorithme d'éviter de rester piégé dans un optimum local suboptimal et d'explorer davantage l'espace des solutions à la recherche de la meilleure solution possible.

IV. Conclusion

Les méthodes de caractérisation des matériaux expérimentales fournissent des données précieuses pour valider et compléter les modèles théoriques. Les approches semi-empiriques combinent la précision des calculs ab initio avec des paramètres empiriques pour gérer des systèmes complexes et Les calculs ab initio offrent une compréhension fondamentale des propriétés atomiques et moléculaires, mais leur coût computationnel élevé limités souvent leur utilisation. Les pseudo-potentiels permettent de simplifier ces calculs en remplaçant les interactions électroniques complexes par des interactions simplifiées, tout en préservant la précision pour de nombreux systèmes. En combinant judicieusement ces approches, on peut obtenir une caractérisation approfondie des systèmes physiques à différentes échelles, offrant ainsi une compréhension plus complète des phénomènes étudiés.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] : BOUCHEZ, Jean-Luc. Anisotropie de susceptibilité magnétique et fabrique des granites. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science, 2000, vol. 330.
- [2] : F .ALVES et R .BARRUÉ, Magnétisme microscopique à l'échelle des domaines magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques doux. J3eA, 2004, vol. 3, p. 006.
- [3] : A. Daham, Etude par modélisation des propriétés thermoluminescence de certains matériaux dosimétriques université ibn khaldoun-tiaret 2020.
- [4] : S. Khiari, Etude spectroscopique des cristaux dopés terres rares, Thèse doctorat d'état, Université- Badji- Mokhtar-Annaba (2006).
- [5] : A. Mahroug, S. Boudjadar, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating 2015.
- [6] : F .Serna, J .Lagneau, J. M Carpentier La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques (2014).
- [7] : F .Fadil Synthèse et caractérisation des matériaux PT: Mg et LN: Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines Université de Lorraine 2012.
- [8] : J. Martin Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isostatique au cours de sa déformation uni axiale (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine de Metz) (2009).
- [9] : Baïlon, Jean-Paul, and Jean-Marie Dorlot. *Des matériaux*. Presses inter Polytechnique, 2000.
- [10] : l'essai-de-traction. cvm-france.com .ressources-techniques
- [11] : Principe de du test de flexion 3 points. ResearchGate
- [12]: Essai Dureté. lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term

Bibliographie

- [13]: I.N. Levine, Quantum Chemistry, 5th Edition, Prentice Hall (2000)
- [14]: Materials by Dr. Kalju Kahn, Department of Chemistry and Biochemistry, UC Santa Barbara. 2006-2007
- [15]: G. Boucekkine, Méthodes de la chimie quantique, Techn. Ing., 2007
- [16]: Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. Annalen Der Physik, 384(4), 361–376. (1926).
- [17]: S. Boucenna, thèse doctorat Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermodynamiques de quelques matériaux ternaires , UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF1 2020
- [18]: M.Born,J.R. Openheimer,Ann. .Phys, 87, 457(1927)
- [19]: H.Benaissa. Etude des propriétés structurales électroniques de l'alliage $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ ". 2007. Thèse de magistère
- [20]: Cramer, C. J.Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004)
- [21]: Chimie quantique par Ira N. Levine Brooklyn College, City College de New York
- [22]: T .Leininger, J .Toulouse (2014). Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'Actualité Chimique, 382, 13-21.
- [23]: S.Trabelsi, (2007). Solutions of the multiconfiguration time-dependent Hartree–Fock equations with Coulomb interactions. Comptes Rendus Mathématique, 345(3), 145-150.
- [24]: Thomas, L.H: Finite-temperature field theory, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 (1927) 452, (b) Fermi E, Springer Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics, Rend. Accad 6 (1927)602

Bibliographie

[25] : Maylis Orio. Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Français. (2007)

[26] : P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev, B136, 864-870 (1964) W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 1133-1138 (1965)

[27]: Ceperley, D. and Alder, B.J.; The Low Density Phases of the Electron Gas, Journal de Physique C-7, 295 (1980).

[28]: Van Leeuwen, R. Baerends, E. J. Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior. Physical Review A, 49(4), 2421–2431. (1994)

[29] :S. Benyettou, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, thèse de Doctorat, université de Biskra, 2016

[30]: D. Johnson. Modifiedbroyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations.Phys. Rev. B, 38:12807_12813, Dec 1988.

Chapitre II :

Généralités sur les clusters

I Introduction

Les nanomatériaux sont des matériaux caractérisés par leurs dimensions à l'échelle nanométrique, ce qui signifie qu'au moins l'une de leurs dimensions est de l'ordre du nanomètre, généralement entre 1 et 100 nanomètres. À cette échelle, les propriétés des matériaux peuvent être très différentes de celles observées à plus grande échelle, en raison des effets quantiques et de surface. Les nanomatériaux peuvent être fabriqués à partir de diverses substances, telles que des métaux, des polymères, des céramiques et des matériaux composites, et ils trouvent des applications dans de nombreux domaines, comme l'électronique, la médecine, les matériaux avancés et les applications énergétiques.

Les nanomatériaux sont classifiés en fonction de leurs dimensions principales, habituellement dans l'une des trois catégories suivantes :

- Les trois dimensions <100 nm : Les matériaux nanostructures en volume se réfèrent à des matériaux dont la structure interne présente des caractéristiques à l'échelle nanométrique dans les trois dimensions. Cela signifie que les propriétés du matériau sont influencées par des structures nanométriques à l'intérieur de celui-ci. Par exemple, les points quantiques, les clusters et les nano-cristaux
- Les nanomatériaux bidimensionnels sont des matériaux ayant au moins une dimension dans la gamme nanométrique (entre 1 et 100 nanomètres) et présentant une structure à deux dimensions. La structure bidimensionnelle signifie que le matériau s'étend principalement dans deux directions spatiales comme les nanotubes de carbone.
- Les nanomatériaux unidimensionnels sont des matériaux ayant au moins une dimension à l'échelle nanométrique. Cela signifie qu'ils ont une dimension dans la gamme de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres dans au moins une direction, tandis que les deux autres dimensions peuvent être beaucoup plus grandes. comme les films minces (les couches minces).

II Les clusters

II.1 Définitions Cluster

Les clusters sont des groupes d'atomes dont la taille est comprise entre 1 et 10 nanomètres. Cette petite taille leur confère des propriétés différentes. Ils sont principalement maintenus ensemble par des interactions intermoléculaires, des liaisons directes entre atomes métalliques ou des liaisons covalentes. Ils sont disposés sous forme de polygones ou de polyèdres. La diversité de leurs structures est due à ces différentes liaisons. Le terme a été utilisé pour la première fois en 1960 par F. Albert Cotton [1]. Les clusters se sont également révélés efficaces en tant que catalyseurs homogènes [2]. Ils sont également très sélectifs avec différents matériaux. S'il n'y a pas de chevauchement dans les orbitales des atomes, le terme "cluster" ne décrit pas ces atomes.

II.2 Classification des clusters

La classification des clusters en physique peut se faire selon deux critères principaux : la taille et la liaison. La taille des clusters fait référence au nombre d'entités constitutives, tandis que la liaison concerne la force et la nature des interactions entre ces entités. Cette classification permet de mieux comprendre et caractériser les propriétés physiques et chimiques des matériaux, ainsi que les phénomènes collectifs qui émergent à différentes échelles.

II.2.1 Selon la taille

Il existe une relation directe entre la taille d'un cluster et le nombre d'atomes n qui le composent. Lorsque le nombre d'atomes n augmente, la taille et la masse augmentent naturellement. Elles sont classées comme suit :

II.2.1.1 Très petits clusters

Le nombre d'atomes n est compris entre 2 et 13 atomes et tous les atomes sont à la surface. Ces clusters possèdent des diamètres souvent inférieurs à 1 nm, lorsque nous augmentons progressivement le nombre d'atomes de n à $n+1$, les propriétés de cluster changent directement [3].

II.2.1.2 Les petits clusters

La taille des petits clusters varie de 13 à 100 atomes, avec des dimensions variantes entre 1 et 3 nm. De plus, le pourcentage d'atomes de surface dans ces clusters, par rapport au nombre total d'atomes, se situe entre 0,50 et 0,9[4].

II.2.1.3 Les grands clusters

Les clusters de ce type se caractérisent par leur grande taille, généralement entre 100 et 2000 atomes, ce qui se traduit par une fourchette de taille d'environ 3 nanomètres à 100 nanomètres. De plus, le rapport entre les atomes de surface et les atomes de volume est inférieur à 0,5[3].

II.2.1.4 Les petites particules

Le nombre d'atomes dans cette cluster dépasse les 2000 atomes La plupart des propriétés du solide massif sont établies [5].

II.2.2 Classification selon le type de liaison

La forme d'une liaison dans un groupe d'atomes identiques est fortement influencée par la configuration électronique de l'élément chimique. En d'autres termes, la liaison entre les atomes est déterminée par la configuration électronique. Nous pouvons classer ces liaisons en cinq groupes sur la base de leurs orbitales électroniques ou de leurs groupes linéaires. Au fur et à mesure que la taille de l'amas augmente, la convergence vers les valeurs typiques des matériaux en vrac sera déterminée par la nature de l'amas et la technique d'observation utilisée. Il est clair que, quel que soit le type de grappe utilisé, l'énergie de liaison est systématiquement de l'ordre de quelques eV. Ces caractéristiques physiques, l'énergie de liaison et la longueur des liaisons, déterminent les propriétés de l'amas [3].

- Liaison métallique : c'est un type unique de liaison que l'on trouve couramment dans les métaux.
- Liaison de Van-Der-Waals : c'est un type distinctif de liaison couramment observé dans les gaz rares.
- Liaison ionique : elle se forme dans les halogénures alcalins avec une différence d'électronégativité significative.
- Liaison hydrogène : elle se trouve non seulement dans les molécules d'eau mais également dans diverses structures organiques.
- Liaison covalente : c'est une liaison qui caractérise les semi-conducteurs.

Les cinq types de clusters répertoriés ci-dessous sont brièvement résumés dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : classification des clusters selon les liaisons [3].

Type des clusters	Exemples	Nature de liaison	Energie de liaison
Les clusters ioniques	$(NaCl)_n$	Liaison ioniques ; Liaison forte	2-4eV
Les clusters covalents	C_{60}, S_n	Liaison covalente ; Liaison forte	1-4eV
Les clusters de Van-Der-Waals	Les clusters des gaz rares : Xe_n	Effet de polarisation ; liaison faible	$\leq 0,3eV$
Les clusters des métaux simples et nobles	$Al_n ; Na_n$	Liaison métallique ; Liaison modérée forte	0,5-3eV
Les clusters des métaux de transition	Rh_n	Liaison métallo-covalente ; Liaison modérée forte	0,5-3eV

II.3 Propriétés physico-chimiques des clusters

II.3.1 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques dépendent de plusieurs facteurs, notamment de la taille, de la forme, de la composition chimique des particules qui les composent et de la température. Ces propriétés magnétiques peuvent être liées à divers phénomènes, tels que le spin électronique, l'ordre magnétique ou les interactions entre particules. La taille finie des clusters peut également entraîner des effets quantiques tels que la quantification du moment magnétique ou des transitions de spin.

Le magnétisme d'un matériau est donc étroitement lié au comportement de ses électrons de valence. Chaque atome possède un moment magnétique qui reste constant (selon la règle de Hund), mais cette propriété n'est pas observée dans la plupart des solides en vrac. Cela crée un phénomène intéressant entre les atomes magnétiques et les solides non magnétiques [3].

La présence d'orbitales focalisées occupées par des électrons est la cause sous-jacente du magnétisme atomique. Cependant, lorsqu'il s'agit de métaux de transition, les électrons qui donnent naissance au magnétisme se trouvent dans les niveaux de conduction « d » et sont

déplacés de leur position d'origine [3]. Ce déplacement d'électrons est à l'origine des propriétés magnétiques de ces métaux. Dans le cas des granulats, c'est précisément cette propriété qui entraîne leur grossissement spontané.

II.3.2 Propriétés électroniques

II.3.2.1 Affinité électronique

En comparant les énergies des grappes d'anions et de neutrons, il est relativement facile en théorie de calculer l'affinité électronique d'une grappe. Le terme d'affinité électronique, connu sous le nom d'AEA, est dérivé de la comparaison des énergies de l'anion et du neutron dans leurs géométries stables respectives. Pour déterminer l'affinité électronique verticale (VEA), il faut déterminer l'énergie de l'anion dans la géométrie neutre [3].

II.3.2.2 Énergie ionisante

L'utilisation des énergies d'ionisation peut servir de moyen indirect d'identification des isomères présents dans des contextes expérimentaux. Un tel exemple est la validation de structures calculées, où la reproduction des données expérimentales par calculs d'énergie d'ionisation (EI) sert de preuve indirecte de leur précision

III Le Germanium

III.1 Historique et Définition

Appartenant à la famille des cristallogènes, le Germanium est un élément chimique de numéro atomique 32 et de masse atomique de 72,59. Ce métalloïde possède un ensemble unique de caractéristiques physiques, notamment une faible densité et une coloration gris-blanc. Il a notamment un point de fusion relativement bas, inférieur à 1000°C. L'un des aspects les plus intrigants du germanium est sa classification comme semi-conducteur intrinsèque, qui a joué un rôle central dans le développement de l'électronique à la fin des années 1940, en particulier dans la création de l'effet transistor.

La découverte du germanium est attribuée à Clemens Winkler, un scientifique allemand renommé, qui a réalisé cette découverte le 6 février 1886. Bien que le germanium puisse être trouvé à divers endroits, il est généralement présent en faibles concentrations.

Le germanium servait de substrat aux semi-conducteurs jusqu'à ce qu'il soit finalement remplacé par le silicium dans les années 1970. De nos jours, le germanium est principalement

utilisé dans le domaine des hautes fréquences et pour la production de diodes à faible chute de tension.

III.2 Propriétés physico-chimiques de Germanium

Le germanium est un élément chimique du groupe 14 de la classification périodique, souvent utilisé dans l'industrie électronique. À l'état solide, il présente des propriétés physiques, chimiques et structurales uniques. D'un point de vue physique, le germanium est un semi-conducteur avec une conductivité électrique intermédiaire entre celle des métaux et des isolants. Sur le plan chimique, il réagit lentement avec l'oxygène et l'eau, formant une fine couche d'oxyde de germanium à sa surface. Sa structure cristalline est de type diamant, ce qui lui confère une grande stabilité.

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques de Germanium [6]

Les propriétés générales	
Nom, symbole, numéro	Germanium, Ge ,32
Série chimique	Métalloïde
Groupe, période, bloc	14, 4, p
Masse volumique	5,323 g.cm ⁻³ (25°C)
dureté	6
couleur	Gris blanc
Les propriétés physiques et atomiques	
Structure cristalline	Diamant
État ordinaire	solide diamagnétique
Masse atomique	72,64 ± 0,02 u
Oxyde	Amphotère
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
État(s) d'oxydation	4, 2
Rayon atomique	125 pm
Rayon de covalence	1,20 ± 0,04 Å
Électronégativité(Pauling)	2,01
Volume molaire	13,63×10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹
Chaleur massique	320 J.Kg ⁻¹ .k ⁻¹
Conductivité électrique	1,45 S.m ⁻¹

Conductivité thermique	$59,9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Énergie de vaporisation	$334 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1 atm, 2833 °C)
Pression de vapeur	$74,6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ à 936,85 °C
Énergie de fusion	$36,94 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Point de fusion	938,25 °C
Point d'ébullition	2 833 °C

III.3 Les propriétés structurales électroniques et magnétiques des clusters Ge_n

Le tableau II-3 résume les données des clusters Ge_n Energie de cohésion par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Germanium purs de tailles allant de 2 à 20 atomes [7].

Le tableau II-3 : Energie de cohésion par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Germanium purs de tailles allant de 2 à 20 atomes [7].

Taille (n) des clusters	$E_{b/atom}$ (eV)	HOMO-LUMO (eV)	Symétrie
2	1.81167	1.94519	D _{infh}
3	2.63190	1.35015	C _{2v}
4	2.55396	0.00013	C _{3v}
5	2.66973	1.19834	D _{5h}
6	2.91222	0.00013	D _{3d}
7	3.43643	1.53381	D _{5h}
8	3.30142	0.44974	D _{2h}
9	3.33663	1.16037	C ₁
10	3.45806	1.21107	C ₁
11	3.370663	1.29194	D _{2h}
12	3.35069	0.61248	C _{2h}
13	3.26280	0.29052	D _{4h}
14	3.45084	0.0004	O _h
15	3.47709	0.40548	O _h
16	3.40096	0.51884	D _{4h}
17	3.49868	1.08231	C ₁
18	3.49387	0.64276	C ₂
19	3.53791	1.43621	O _h
20	3.53275	0.59136	C ₁

IV Les clusters de cobalt

IV.1 Historique et Définition

Le Cobalt placé en première ligne de la colonne VIII avec un nombre atomique 27, Le seul isotope présent dans le cobalt naturel, qui a une masse atomique de 58,94g/mol. L'isolement du cobalt métallique remonte à 1735, attribué à Georg Brandt. Ce n'est qu'en 1910 que l'importance de ce métal dans l'amélioration des aciers rapides a été prise en compte, attirant ainsi l'attention des métallurgistes

Dans les années qui suivent, une multitude d'aciers spéciaux et de superalliages, avec une teneur en cobalt allant de 18 à 65 %, ont été découverts. Ces matériaux gagnent en importance en raison de leurs attributs uniques, notamment leur nature réfractaire, leurs propriétés magnétiques spécifiques, leur excellente résistance à la corrosion et leurs propriétés mécaniques exceptionnelles [3].

IV.2 Propriétés des clusters de cobalt

Les clusters de cobalt présentent des propriétés magnétiques et structurales intéressantes en raison de leur structure atomique et de leurs interactions magnétiques. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, le cobalt est un matériau magnétique avec un moment magnétique intrinsèque élevé. Ainsi, les clusters de cobalt peuvent exhiber un fort magnétisme, ce qui peut être utile dans diverses applications telles que le spin-tonique et le stockage de données magnétiques.

Sur le plan structural, les clusters de cobalt peuvent adopter différentes configurations en fonction de facteurs tels que la taille, la forme et l'environnement. Ces clusters peuvent former des structures cristallines ou amorphes, avec des arrangements atomiques spécifiques qui influencent leurs propriétés physiques. Par exemple, les clusters de cobalt peuvent former des motifs denses ou creux, ce qui affecte leur réactivité chimique et leurs performances dans des applications telles que la catalyse et l'adsorption de gaz. En résumé, les propriétés magnétiques et structurales des clusters de cobalt sont intimement liées et peuvent être ajustées pour répondre aux besoins spécifiques des applications.

Tableau II-4 : Propriétés physico-chimiques de Cobalt [8] [9]

Les propriétés générales	
Nom, symbole, numéro	Cobalt, Co, 27
Masse atomique	58.93320 $g.mol^{-1}$
Groupe, période, bloc	9, 4, d
série	Métaux de transition
Masse volumique	8.9 $g.cm^{-3}$ à 20°C
Les propriétés physiques et atomiques	
Configuration électronique	[Ar]3d ⁷ 4s ²
état physique	Solide
Électronégativité de Pauling	1.8
Rayon atomique	0.125 nm
Rayon ionique	0.078 (+2) ; 0.063 nm (+3)
Température de fusion	1495°C
Température d'ébullition	2900°C

Bibliographie

Bibliographie

- [1]: F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic Chemistry; John Wiley & Sons, Inc. New York, 1988, 5eme Edition, 1052.
- [2]: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), Metal Clusters in Chemistry, 1st Ed. Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [3] : B. Moula, Thèse de doctorat de l'université A-Mira-Bejaia_2012
- [4] : S. Samei, Mémoire de Master de l'université Mohamed El Bachir Elibrahimi-bba 2023
- [5] : W.Bouderbala Thèse de doctorat de l'Université 8 Mai 1945 GUELMA -2015
- [6] : Y.Tariket Thèse de doctorat de l'Université Ferhat ABBAS Sétif 2020
- [7] :S. IGHIT ; k. SOUFIT, Mémoire de Master de l'université Université A. MIRA – Béjaïa -2014.
- [8]: <https://www.Lenntech.fr/periodique/elements/Co>
- [9] : Z.BARKA Mémoire de Master Université A. MIRA – Béjaïa 2014
- [10] : K.MAZA Mémoire de Master Université A. MIRA – Béjaïa 2020

Chapitre III :

Résultats et discussion

I Introduction

Aujourd'hui, de nombreuses méthodes basées sur la DFT sont utilisées pour étudier les propriétés physiques des petits clusters. Les calculs ab initio sont essentiels pour déterminer les diverses propriétés physiques des matériaux en raison de leur faible coût et de leur grande fiabilité. Pour faciliter et améliorer la précision des calculs, diverses méthodes et codes ont été développés. Parmi ces codes, nous avons choisi SIESTA pour déterminer les propriétés physiques des clusters de germanium dopés par des atomes de cobalt.

II Description du code SIESTA

II.1 Définition

Le code Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms), qui signifie initiative espagnole pour la simulation électronique de milliers d'atomes, a été créé en 2002 par Soler et al [1]. SIESTA est un code de calcul primitif utilisé pour simuler les propriétés physiques des matériaux et la dynamique moléculaire dans les molécules et les solides. Il s'appuie sur la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) pour calculer les propriétés physiques en se basant sur la densité de la charge électronique dans un matériau. Contrairement à d'autres méthodes, ce code utilise des orbitales atomiques locales pour décrire les électrons, en plus il utilise des pseudo-potentiels standards. Il présente les caractéristiques suivantes :

- Deux fonctionnelles sont utilisées : la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA).
- Remplacer les électrons du Cœur par des pseudos potentiels aux normes conservées.
- Il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur l'espace réel afin de permettre le calcul des potentiels de Hartree et d'échange-corrélation et leurs éléments de matrice [2].
- Utiliser des conditions aux limites périodiques.
- Combinaison linéaire d'orbitales atomiques numériques (LCAO) utilisant comme ensemble de base [2].

Ce code permet de calculer :

- Les énergies totales et partielles
- Les moments dipolaires électriques
- La densité des électrons
- La relaxation géométrique pour les cellules fixes ou variables
- Les calculs de spins polarisés
- La structure de bandes
- Le moment magnétique
- La densité d'état locale et sa projection orbitale
- La dynamique moléculaire à température constante
- Les forces atomiques

II.2 Exécution du code SIESTA

Le logiciel SIESTA est un programme écrit avec un système de fichiers compatible au système d'exploitation LINUX. Ce code a besoin de trois fichiers principaux pour effectuer un calcul à savoir :

- Le fichier d'entrée « fdf » : il contient des informations relatives à la simulation au système étudié.
- Le pseudo-potentiel : c'est un fichier non formaté, donné sous forme d'un fichier d'extension «psf» ou «vps».
- L'exécutable du programme créé en compilant le code source de SIESTA. Une fois le programme SIESTA est exécuté avec succès, un ensemble de fichiers contenant différents types d'informations est créé dans le même répertoire. Les résultats des calculs, tels que la structure relaxée, les forces magnétiques et l'énergie totale, sont inclus dans le fichier de sortie généré, tandis que la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge sont stockés dans des fichiers séparés [1].

II.3 Les pseudos potentiels dans le code SIESTA

Pour chaque espèce atomique défini au fichier d'entrée (système.fdf), l'utilisateur doit introduire un pseudo potentiel atomique sous forme d'un fichier soit binaire (extension .vps) ou de type ASCII (extension .psf). Ces pseudos potentiels sont lus au début de l'exécution. Les

fichiers du pseudo potentiel doivent porter les mêmes noms prédéfinis dans les fichiers d'entrée. Le pseudo potentiels peuvent être générés en utilisant le programme ATOM se trouvant dans le répertoire siesta/Pseudo/atome du package SIESTA. Il est à signaler que les pseudos potentiels générés par ce programme doivent être testé avant l'utilisation [2].

II.4 Le fichier d'entrée

Le fichier d'entrée standard contient toutes les informations du système physique et les paramètres de simulation nécessaires à l'exécution du programme. Il est écrit dans un format spécial appelé FDF (de l'anglais flexible data file), développé par Alberto Garnia et Jose M. Soler [3].

Ce format permet de classer les données dans n'importe quel ordre, ou de les omettre au profit de valeurs par défaut [3].

II.5 Descripteurs généraux de système

SystemName (chaîne) : une chaîne constituée d'un ou de plusieurs mots pour décrire le nom du système étudié

Exemple : SystemName Germanium

Valeur par défaut : Siesta

SystemLabel (chaîne) : un seul mot qui se compose au maximum de 20 caractères sans espaces. Il est utilisé pour donner des noms aux fichiers de sortie.

Exemple : SystemLabel Ge

Valeur par défaut : Siesta

NumberOfSpecies : C'est un nombre entier donnant le nombre d'espèces atomiques présents dans la simulation avec leurs ensembles de base et pseudo potentiels

Exemple : NumberOfSpecies 1

Valeur par défaut : Pas de valeur par défaut

NumberOfAtoms : Nombre entier définissant nombres d'atome présents dans la simulation

Exemple : NumberOfAtoms 1

Valeur par défaut : Pas de valeur par défaut

BlockChemicalSpeciesLabel : C'est un bloc de données contenant trois éléments. Le premier nombre désigne le numéro de l'espèce atomique suivi par numéro atomique de cette espèce et

le symbole chimique de cet élément. Cette étiquette sera utilisée pour identifier les différents fichiers.

Exemple:

```
%block Chemical_Species_label
```

```
1 32 Ge
```

```
%end block Chemical_Species_label
```

LatticeVectors : Ce bloc de données définit les vecteurs de base de la maille élémentaire, il contient trois lignes, chacune définissant un vecteur

Exemple:

```
%block LatticeVectors
```

```
5 0 0
```

```
0 5 0
```

```
0 0 5
```

```
%end block LatticeVectors
```

AtomicCoordinates and Atomic Species : Une chaîne de caractères pour définir les coordonnées des positions atomiques dans le fichier d'entrée.

III Propriétés physiques des clusters de Ge₁₀

III.1 Propriétés structurales

Pour étudier les propriétés physiques des clusters de germanium Ge_{10} relaxés, leur géométrie doit être analysée et étudiée.

Dans notre étude, nous avons présenté différentes structures d'amas de germanium pur dans lesquelles la relaxation de ces clusters a été réalisée par le code SIESTA. Qui est lui-même basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de trouver l'énergie de cohésion de ces structures, nous avons utilisé la relation suivante :

$$E_{b/atome} = \frac{10E(Ge) - E(Ge_{10})}{10} \dots\dots\dots(III.1)$$

$E(Ge)$: L'énergie d'un atome de Germanium pur

$E(Ge_{10})$: Energie totale du cluster Ge_{10}

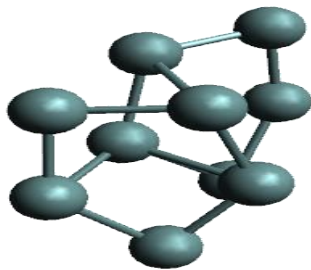
Nous présentons dans le tableau les différentes caractéristiques et particularités que nous avons étudiées pour les clusters de germanium Ge_{10} .

Tableau (III-1) : Propriétés structurales de différentes configurations structurales de clusters Ge_{10}

<i>Structure</i>	$E_T(ev)$	$E_{b/atome}(ev/atome)$	Groupe d'espace	Longueur de liaison moyenne (Å)
$Ge_{10} - 1$	-1132,6009	3,6379	C1	2.5558
$Ge_{10} - 2$	-1133,0831	3,6861	Cs	2.5395
$Ge_{10} - 3$	-1125,0467	2,8825	C1	2.5688
$Ge_{10} - 4$	-1129,4288	3,3207	C1	2.4986
$Ge_{10} - 5$	-1139,0541	4,2832	C1	2.6123
$Ge_{10} - 6$	-1134,4959	3,8274	Cs	2.5858
$Ge_{10} - 7$	-1131,6763	3,5454	C1	2.5966
$Ge_{10} - 8$	-1132,4515	3,6230	Cs	2.4782
$Ge_{10} - 9$	-1120,3990	2,4177	Cs	2.3403
$Ge_{10} - 10$	-1130,1587	3,3937	Cs	2.5103

- Après le calcul, nous avons obtenu les résultats indiqués dans le tableau (III-1). L'énergie totale et l'énergie de liaison dépendent de la configuration géométrique des clusters Ge_{10} . La structure la plus stable est celle qui présente l'énergie totale la plus faible et l'énergie de cohésion la plus élevée.
- D'après le tableau (III-1) la structure la plus stable est $Ge_{10} - 5$.

➤ **Cluster $Ge_{10} - 5$**



- $E_T = -1139,0541$ ev
- $E_{b/atome} = 4,2832$ ev /atome
- HOMO-LUMO Gap 0.1660 ev
- Longueur de liaison moyenne 2.61231 Å
- Le groupe d'espace C1

- Nos résultats sur les propriétés du germanium pur Ge_{10} sont comparables à ceux des études antérieures. Le tableau suivant présente certaines des propriétés obtenues.

Le tableau III-2: Energie de cohésion par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Germanium purs de tailles allant de 2 à 20 atomes [4]

Taille (n) des clusters	$E_{b/atom}(eV)$	HOMO-LUMO (eV)	Symétrie
2	1.81167	1.94519	D _{infh}
3	2.63190	1.35015	C _{2v}
4	2.55396	0.00013	C _{3v}
5	2.66973	1.19834	D _{5h}
6	2.91222	0.00013	D _{3d}
7	3.43643	1.53381	D _{5h}
8	3.30142	0.44974	D _{2h}
9	3.33663	1.16037	C ₁
10	3.45806	1.21107	C ₁
11	3.370663	1.29194	D _{2h}
12	3.35069	0.61248	C _{2h}
13	3.26280	0.29052	D _{4h}
14	3.45084	0.0004	O _h
15	3.47709	0.40548	O _h
16	3.40096	0.51884	D _{4h}
17	3.49868	1.08231	C ₁
18	3.49387	0.64276	C ₂
19	3.53791	1.43621	O _h
20	3.53275	0.59136	C ₁

III.2 Propriétés électroniques de cluster Ge_{10}

Après avoir étudié les différentes propriétés des clusters de germanium Ge_{10} pur, nous sommes parvenus aux conclusions suivantes :

➤ Énergies de cohésion

Les propriétés électroniques des clusters de germanium Ge_{10} pur sont liées au nombre d'atomes présents, c'est-à-dire à la taille de cluster et à sa configuration structurale. Comme

l'ont montré des recherches antérieures, lorsque le nombre d'atomes de germanium pur passe de 2 à 20, l'énergie de cohésion augmente, comme le montre le tableau (III-2) [4]. Quant à la configuration structurale de clusters, selon notre étude, lorsque nous conservons la même taille (10 atomes de Ge) et que nous modifions configuration géométrique, nous obtenons des résultats similaires. En outre, nous avons constaté que les atomes de germanium dans le cluster Ge_{10} pur se réarrangent à la recherche d'une structure plus stable avec l'énergie totale la plus faible et l'énergie de cohésion la plus élevée possible, ce qui nous permet de dire que les propriétés électroniques des atomes de germanium Ge_{10} pur sont étroitement liées au nombre d'atomes, c'est-à-dire à la taille de cluster et à la configuration structurale de cluster.

➤ HOMO-LUMO gap

La valeur de son HOMO-LUMO gap est un paramètre important qui influence les propriétés physiques des clusters, défini comme la différence entre l'énergie du niveau occupé le plus élevé et celle du niveau d'énergie occupé le plus bas HOMO et LUMO, et qui reflète la mesure dans laquelle les clusters participent à diverses réactions chimiques. Selon des études antérieures, cet écart est plus faible dans les systèmes de grande taille, c'est-à-dire que plus la taille du système est grande, plus l'écart est faible, car l'interaction entre les orbitales moléculaires augmente. Dans notre étude, nous avons observé que la structure la plus stable des clusters de germanium Ge_{10} a un gap HOMO-LUMO de 0.1660 eV. D'après ces résultats, on peut dire que les clusters Ge_{10} ont un caractère presque métallique malgré que le Germanium dans son état massif soit un matériau semi-conducteur.

Pour confirmer ce résultat, nous avons tracé la densité d'états électroniques de ce cluster (Figure III-1).

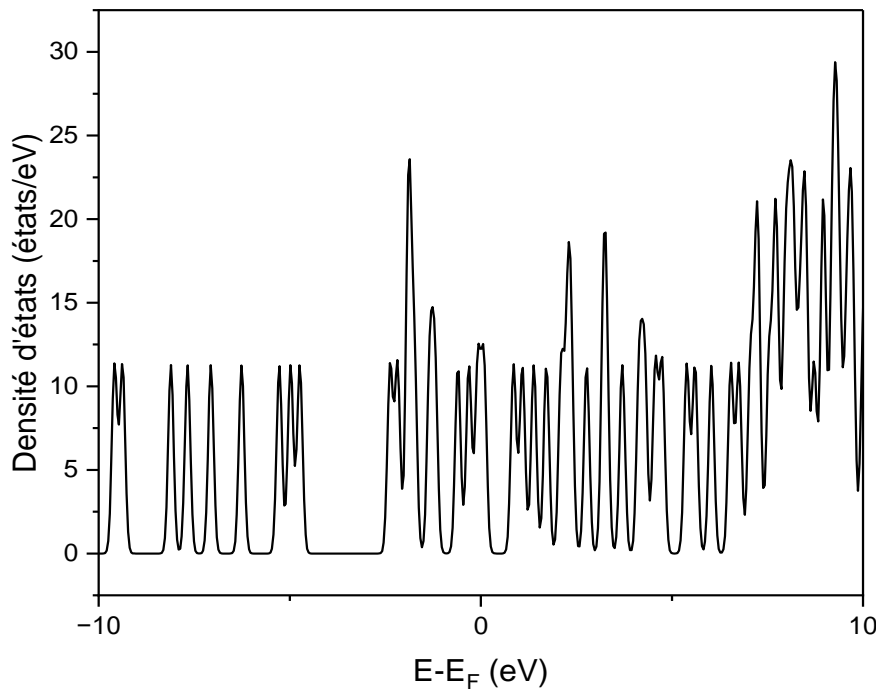


Figure (III-1) : Densité d'états de la structure Ge_{10}

Autour du niveau de Fermi décalé ici au zéro, on observe un très faible gap, ceci est en accord avec la valeur trouvée précédemment. Sachant que la valeur de l'énergie de Gap germanium à température ambiante est de 0.68 eV [5]. Ce gap nous confirme que le cluster Ge_{10} est un conducteur contrairement au Ge massif qui est un semi-conducteur à faible gap énergétique.

III.3 Propriétés magnétiques de cluster Ge_{10}

➤ Le moment magnétique

On sait que le germanium pur à l'état solide n'est pas magnétique en soi, c'est-à-dire que son moment magnétique est nul.

Cependant, d'après nos calculs, nous avons observé que le moment magnétique de la structure Ge_{10} est une constante de $40 \mu_B$ et le moment magnétique par atome est de $4 \mu_B$ /atome et nous suggérons que cela pourrait être dû à un effet quantique selon lequel, lorsque la taille est réduite à des échelles nanométriques, leurs propriétés changent de manière significative ou à des défauts dans la structure cristalline de ces clusters.

Pour comprendre l'origine de ce moment magnétique, nous avons tracé la densité d'états partielle (Figure III-2). Sur cette figure nous avons représenté la densité d'états des orbitales de la couche électronique extérieure des atomes de Ge (orbitale 4s et 4p). On observe ici que les deux orbitales 4s et 4p contribuent au moment magnétique enregistré mais la contribution de l'orbitale 4p est plus importante que l'orbitale 4s. On note que l'énergie de Fermi est aux alentours de -4.51 eV.

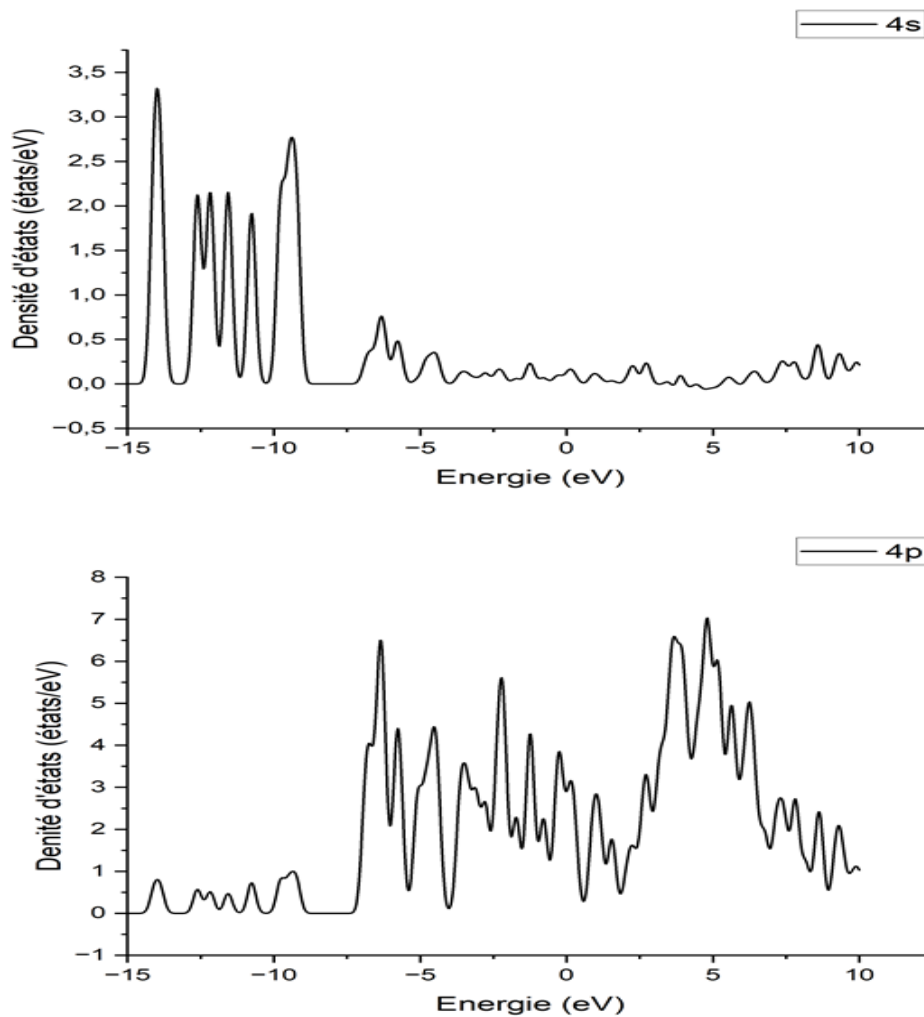


Figure (III-2) : Densité d'états partielle de la structure Ge10

IV Propriétés Physiques des clusters Ge_{10} dopé par Co ($Ge_{10-n}Co_n$)

IV.1 Propriétés structurales

Les propriétés physiques des clusters de germanium dopés au cobalt sont au cœur de ce travail.

Dans cette partie, nous avons utilisé la même méthode de calcul. Nous avons choisi la structure Ge_{10} la plus stable de la partie précédente et remplacé progressivement les atomes de Germanium par ceux de Cobalt, en obtenant ainsi des clusters $Ge_{10-n}Co_n$ où n est un nombre entier variant de 1 à 10. L'énergie de cohésion de ces clusters est calculée à partir de la relation suivante:

$$E_{b/atome}(Ge_{10-n}Co_n) = \frac{(10-n)E(Ge)+nE(Co)-E(Ge_{10-n}Co_n)}{10} \dots\dots\dots(III.2)$$

Avec :

$E(Ge)$: l'énergie d'un atome de Germanium pur

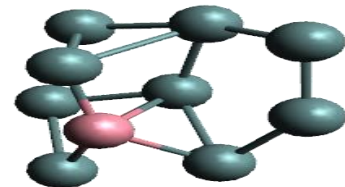
$E(Ge_{10-n}Co_n)$: Energie totale du cluster Ge dopé par Co

$E(Co)$: l'énergie d'un atome de cobalt

les résultats obtenus sont représentés ci-dessous :

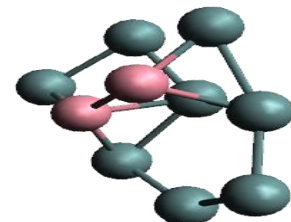
➤ Cluster Ge_9Co

- L'énergie de cohésion 4.3756 ev /atome
- HOMO-LUMO gap 0.1941 ev
- Groupe d'espace C1



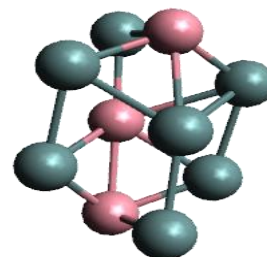
➤ Cluster Ge_8Co_2

- L'énergie de cohésion 4.4231 ev/atome
- HOMO-LUMO gap 0.1932 ev
- Groupe d'espace C1

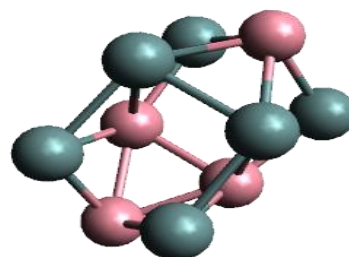


➤ **Cluster Ge_7Co_3**

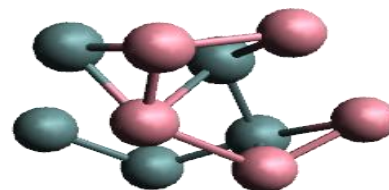
- L'énergie de cohésion 4.7899 eV/atome
- HOMO-LUMO gap 0.2506 eV
- Groupe d'espace C_s

➤ **Cluster Ge_6Co_4**

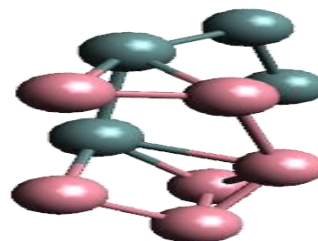
- L'énergie de cohésion 4.7812 eV/atome
- HOMO-LUMO gap 0.0670 eV
- Groupe d'espace C_s

➤ **Cluster Ge_5Co_5**

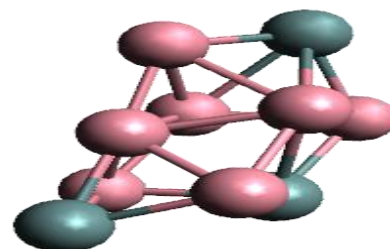
- L'énergie de cohésion 4.0503 eV/atome
- HOMO-LUMO gap 0.0410 eV
- Groupe d'espace C_1

**Cluster Ge_4Co_6**

- L'énergie de cohésion 4.0715 eV/atome
- HOMO-LUMO gap 0.0470 eV
- Groupe d'espace C_1

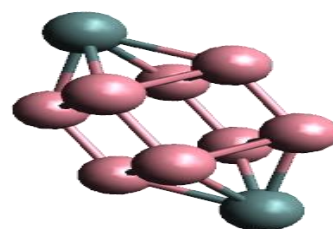
➤ **Cluster Ge_3Co_7**

- L'énergie de cohésion 4.8380 eV/atome
- HOMO-LUMO gap 0.0820 eV
- Groupe d'espace C_s

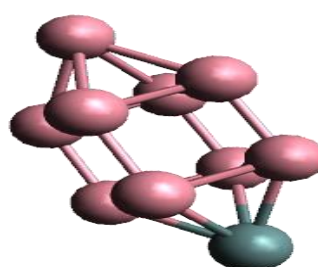


Cluster Ge_2Co_8

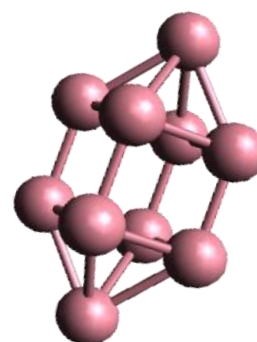
- L'énergie de cohésion 4.7337 eV/atome
- HOMO-LUMO gap 0.0460 eV
- Groupe d'espace D_{4h}

**Cluster $GeCo_9$**

- L'énergie de cohésion 4.6266 eV/atome
- HOMO-LUMO gap 0.1080 eV
- Groupe d'espace Cs

**Cluster Co_{10}**

- L'énergie de cohésion 4.4419 eV/atome
- HOMO-LUMO gap 0.0340 eV
- Groupe d'espace D_{4h}



Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau (III-3) : Propriétés structurales de clusters $Ge_{10-n}Co_n$

cluster	E_T (eV)	$E_{b/atome}$ (eV / atome)	HOMO-LUMO	Longueur de liaison moyenne (Å)			Groupe d'espace
				Ge-Ge	Ge-Co	Co-Co	
Ge_9Co	-1777.5656	4.3756	0.1941	2.6712	2.345	/	C1
Ge_8Co_2	-2415.6283	4.4231	0.1932	2.6402	2.4055	2.2580	C1
Ge_7Co_3	-3056.8844	4.7899	0.2506	2.7289	2.4743	2.465	Cs
Ge_6Co_4	-3694.3850	4.7812	0.0670	2.6852	2.3919	2.3313	Cs
Ge_5Co_5	-4324.6644	4.0503	0.0410	2.5250	2.4924	2.2233	C1
Ge_4Co_6	-4962.4638	4.0715	0.0470	2.5860	2.5018	2.2358	C1

Ge_3Co_7	-5607.7167	4.8380	0.0820	/	2.4627	2.3600	Cs
Ge_2Co_8	-6244.2621	4.7337	0.0460	/	2.4275	2.2183	D4h
$GeCo_9$	-6880.7790	4.6266	0.1080	/	2.4513	2.2469	Cs
Co_{10}	-7516.5195	4.4419	0.0340	/	/	2.2715	D4h

IV.2 Propriétés électroniques

➤ Energie de cohésion

D'après la figure (III-3) l'énergie de cohésion du germanium dopé par cobalt change considérablement lorsque le nombre d'atomes de cobalt augmente. Elle est supérieure à l'énergie de cohésion dans le cluster Ge_{10} ce qui signifie que les clusters dopés au cobalt sont plus stables que le cluster Ge_{10} . En passant le nombre d'atomes de n à $n+1$, l'énergie de cohésion change dramatiquement et le profil de ce changement n'est pas uniforme. Cette énergie est plus basse pour le cluster Ge_5Co_5 et plus élevée pour le cluster Ge_3Co_7 .

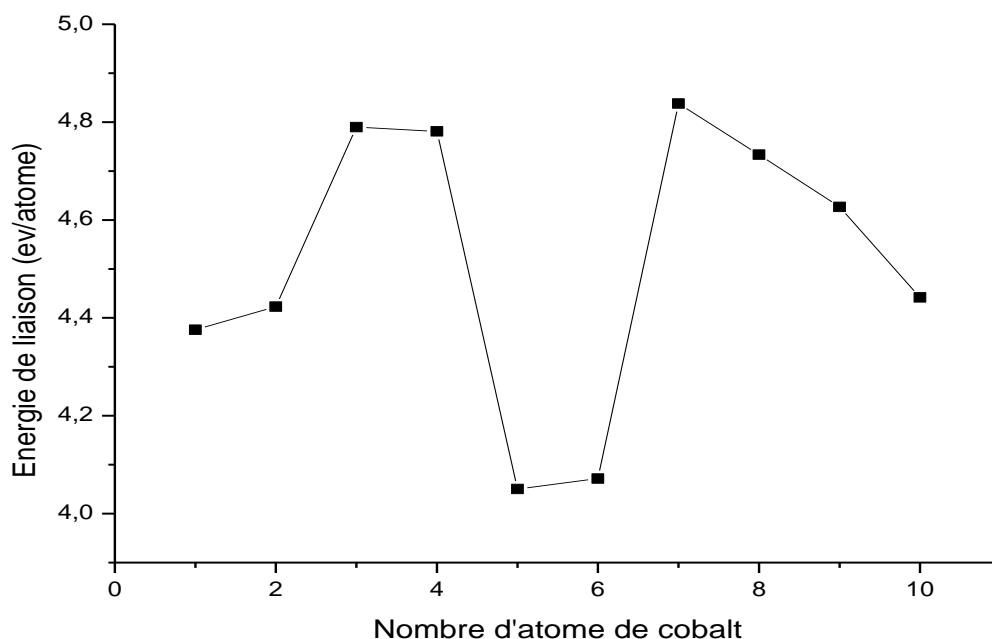
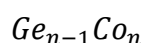


Figure (III-3) : l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atome dans les clusters



➤ **HOMO-LUMO gap de $\text{Ge}_{n-1}\text{Co}_n$**

La figure III-4 représente les variations du gap énergétique en fonction du nombre d'atomes de cobalt dans les clusters $\text{Ge}_{10-n}\text{Co}_n$. Nous pouvons observer qu'à partir de $n=3$, le gap diminue considérablement pour atteindre une valeur très basse en expliquant le caractère conducteur de ces clusters.

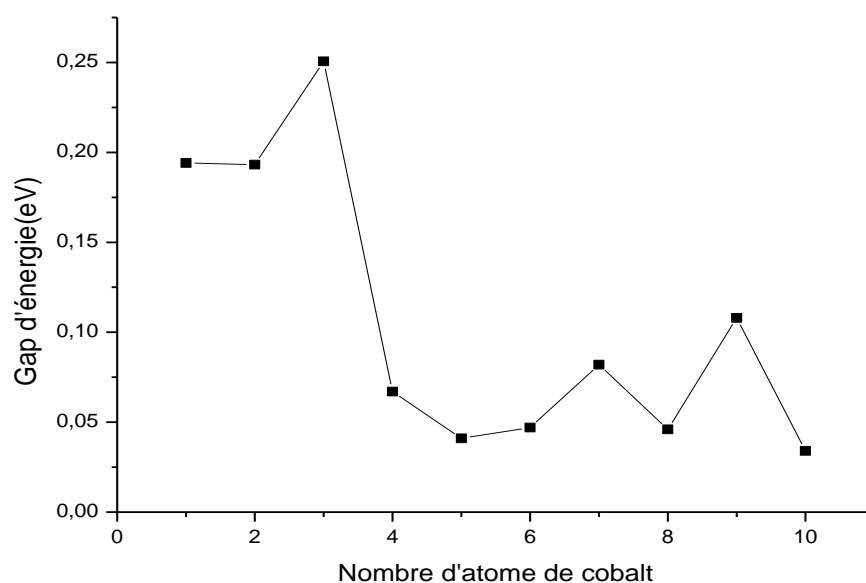


Figure (III-4) : HOMO-LUMO gap de cluster de germanium dopé par le cobalt $\text{Ge}_{n-1}\text{Co}_n$

IV.3 Propriétés magnétiques

➤ **Le moment magnétique**

Dans cette étude, nous avons constaté que le moment magnétique des clusters $\text{Ge}_{10-n}\text{Co}_n$ est très sensible à la présence des atomes de Cobalt. Une variation linéaire du moment magnétique avec la valeur de n a été observée (voir la figure III-5). Nous pensons que ce comportement est naturel à cause du caractère magnétique du cobalt.

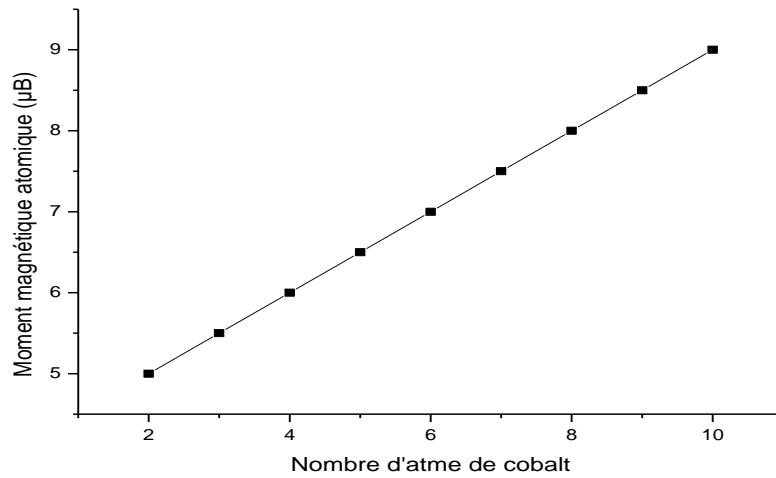


Figure (III-5) :Moment magnétique atomique par atome dans les clusters $Ge_{n-1}Co_n$

Pour comprendre l'origine des moments magnétiques enregistrés, nous avons tracé la densité d'états partielle du cluster Ge_3Co_7 . Cette PDOS est représentée sur la figure III-5.

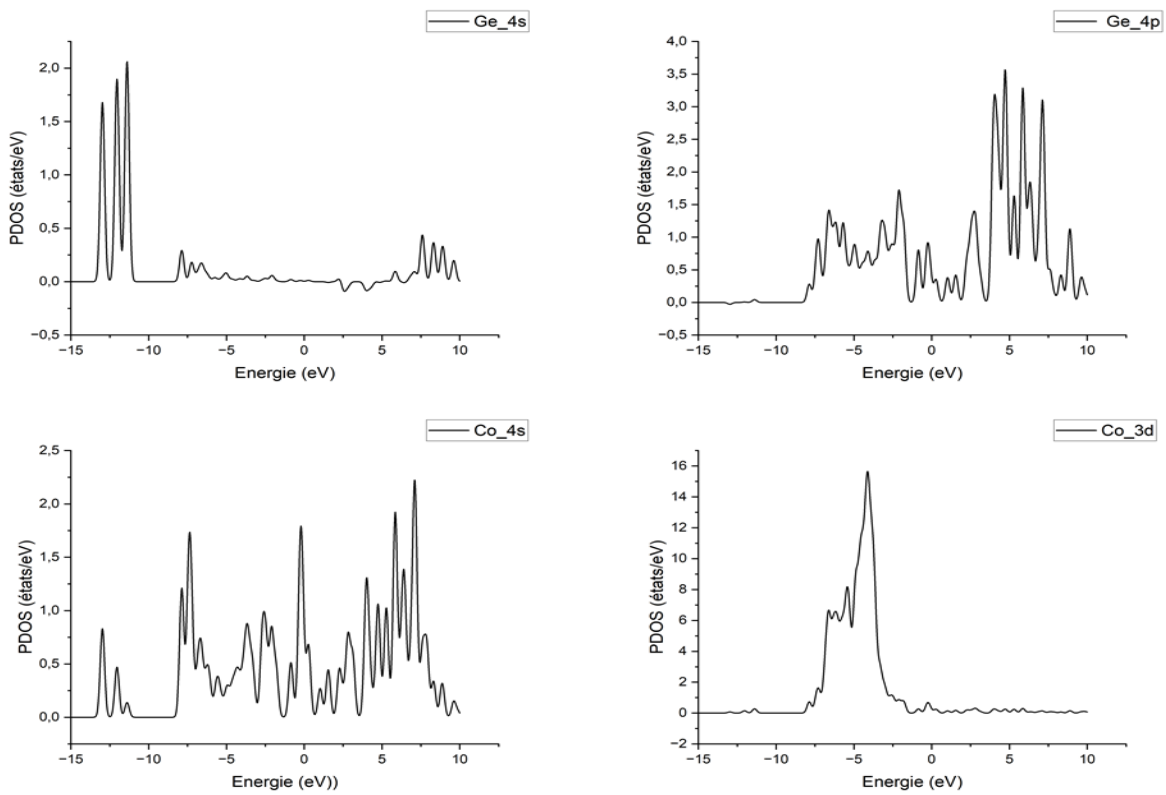


Figure (III-6) : Densité d'états partielle de la structure Ge_3Co_7

Dans cette figure, nous avons tracé la densité d'états électroniques pour les orbitales des couches extérieures des atomes de germanium (4s et 4p) et de cobalt (4s et 3d). Bien que la contribution de toutes ces orbitales est claire mais on voit que l'orbitale 3d du cobalt est dominante, ce qui explique l'effet considérable de la présence du cobalt sur les propriétés magnétiques. Notons ici que l'énergie de Fermi est aux alentours de -3.9eV .

Bibliographie

Bibliographie

- [4] : S. Samei, Mémoire de Master de l'université Mohamed El Bachir Elibrahimi-bba 2023
- [3] : B. Moula, Thèse de doctorat de l'université A-Mira-Bejaia_2012
- [10] : K.MAZA Mémoire de Master Université A. MIRA – Béjaïa 2020
- [7] :S. IGHIT ; k. SOUFIT, Mémoire de Master de l'université Université A. MIRA – Bejaïa - 2014.
- [5]: Collings, Peter J. "Simple measurement of the band gap in silicon and germanium." American Journal of Physics 48.3 (1998): 197.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons essayé de donner une contribution à l'étude des propriétés physiques de quelques structures nanométriques (les clusters $Ge_{10-n}Co_n$). L'idée principale est l'étude de l'effet des atomes de cobalt (élément magnétique) sur les clusters de Ge_{10} (élément semiconducteur).

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé une méthode de calcul ab initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des pseudo-potentiels et implantée dans le code de calcul SIESTA.

Dans un premier parti, nous avons calculé différentes configurations géométriques du cluster Ge_{10} afin de déterminer la structure la plus stable. Pour cette structure, nous avons analysé diverses propriétés physiques telles que l'énergie de cohésion, le groupe d'espace, le gap HOMO-LUMO et le moment magnétique. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux d'autres études.

Ensuite, nous avons substitué progressivement des atomes de Ge par du Co dans la structure Ge_{10} , en étudiant les mêmes propriétés physiques en fonction du nombre d'atomes de cobalt ajoutés. Les résultats de cette phase montrent clairement l'impact du cobalt sur les clusters de germanium, avec des changements significatifs dans le gap et le moment magnétique lorsque le nombre d'atomes de Co passe de n à $n+1$ (où n représente le nombre d'atomes de cobalt injectés dans le cluster Ge_{10}).

En conclusion, les résultats obtenus dans cette étude sont très prometteurs nous recommandons une étude complémentaire pour approfondir la compréhension du comportement de ces clusters.

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec Les pseudo-potentiels implémentés dans le code SIESTA pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du germanium et des clusters de germanium dopés par des atomes de cobalt.

Mots clés : DFT, Pseudo-potentiels, SIESTA, Cluster germanium

ملخص

في هذا العمل، استخدمنا نظرية الكثافة الوظيفية DFT مع إمكانات كاذبة مطبقة في كود SIESTA لدراسة الخواص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لعناقيد الجرمانيوم والجرمانيوم المطعمة بذرات الكوبالت.

الكلمات مفتاحية: Cluster germanium، SIESTA، Pseudo-potentiels، DFT

Abstract

In this work, we have used DFT density functional theory with pseudo-potentials implemented in the SIESTA code to study the structural, electronic and magnetic properties of germanium and germanium clusters doped with cobalt atoms.

Key words: DFT, Pseudo-potentials, SIESTA, Germanium cluster