

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE



MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique

Spécialité : Nanophysique

Présenté par :

SELLAM Akila

Thème

*Propriétés magnétiques locales et structures électroniques
des impuretés 4d (Y-Pd) dans les agrégats Ag₆*

Devant le jury d'examen composé de :

ZIANE	Abdelhamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
BOUZAR	Hamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Examineur
CHEBALLAH	Yamina	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O.	Rapporteur

Soutenue publiquement le : 02/10/2021

*Je dédie ce travail
à ma Mère et mon Père
à toute ma famille et belle famille
ainsi tous mes ami(e)s....*

SELLAM Akila

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) à l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou.

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pu aboutir à mon but.

Je tiens également à remercier ma promotrice Yamina CHEBALLAH, pour l'opportunité et la confiance qu'elle m'a accordé. Sa grande culture scientifique et ses suggestions toujours très précieuses et pertinentes m'ont beaucoup apporté et sa disponibilité totale durant toute la période du stage. Ce fut une chance pour moi de travailler sous sa direction. Qu'elle trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je remercie le Professeur Abdelhamid Ziane de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Hamid BOUZAR, le Directeur du LPCQ, d'avoir mis à notre disposition les moyens et conditions nécessaires pour la réalisation de ce travail. Je le remercie également de m'avoir autorisé à utiliser l'Unité de Calcul Intensif ASELKAM et de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie tous les Professeurs et tous les membres du LPCQ, ainsi que tout mes amis pour leur soutien.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds à ma sœur Hadjila et L. Cherif ainsi qu'à tous les membres de ma famille, pour leurs encouragements et leur aide. Je n'oublie pas de remercier tous ceux qui ont directement ou indirectement participé à l'accomplissement de ce travail.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	iii
Liste des tableaux	v
Introduction générale	1
1 Méthodologie	3
1.1 Introduction	3
1.2 Equation de Shrödinger	3
1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	4
1.2.2 Modèles de Hartree et Hartree-Fock	4
1.3 Formalisme de la DFT	5
1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	5
1.3.2 Equation de Kohn et Sham	6
1.3.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation	6
1.4 Ondes planes et pseudo-potentiels	8
1.4.1 Ondes planes	8
1.4.2 Pseudo-potentiels	8
1.5 Formalisme PAW	9
1.6 Code VASP	9
1.7 Conclusion	9
2 Etude des agrégats Ag_6 et Ag_6X, $\text{X} = (\text{Y-Pd})$	10
2.1 Introduction	10
2.2 Paramètres de simulation et tests de calculs	10
2.3 Propriétés structurales des agrégats purs Ag_6	12
2.4 Propriétés structurales de l'hexamère d'argent dopés par un atome de métaux de transition 4d	14
2.4.1 Etats neutres	14
2.4.2 Etats chargés	17
2.5 Effet du dopage par un atome 4d sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'hexamère d'argent	21
2.5.1 Energie de liaison	21
2.5.2 Affinité électronique (EA) : AEA, VDE et VAE	21
2.5.3 Potentiel d'ionisation (IP) : AIP et VIP	24
2.5.4 Réactivité chimique	25
2.5.5 Gap homo-lumo	25

2.5.6 Propriétés magnétiques locales des impuretés 4d	27
2.6 Conclusion	28
Conclusion générale	29
Bibliographie	1

Table des figures

2.1	<i>Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes des dimères Ag_2 et $Ag-X$, $X = (Y-Pd)$.</i>	11
2.2	<i>Variation de l'énergie totale en fonction de la dimension de la boîte dans le cas de l'agrégat Ag_7.</i>	11
2.3	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat Ag_6.</i>	13
2.4	<i>Moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des agrégats Ag_6, dans les états anionique et cationique, respectivement.</i>	14
2.5	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat Ag_6X, $X = (Y, Zr, Nb, Mo)$.</i>	15
2.6	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat Ag_6X, $X = (Tc, Ru, Rh, Pd)$.</i>	16
2.7	<i>Moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$, dans l'état anionique.</i>	19
2.8	<i>Moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$, dans l'état cationique.</i>	19
2.9	<i>Variation des distances moyennes $Ag-Ag$ dans les agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$. Le carré à part, représente la longueur de liaison du dimère d'argent.</i>	20
2.10	<i>Variation des distances moyennes $Ag-X$ dans les agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$.</i>	20
2.11	<i>Energie de liaison par atome (E_L) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$, respectivement. Le cercle à part, représente l'énergie de liaison de l'agrégat Ag_6.</i>	23
2.12	<i>Affinité électronique adiabatique (AEA), énergie de détachement verticale (VDE), énergie d'attachement verticale (VAE) et affinité électronique (EA) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$, respectivement. Les cercle, carré, diamant et étoile à part, représentent AEA, VDE, VAE et EA de l'agrégat Ag_6, respectivement.</i>	23
2.13	<i>Potentiel d'ionisation adiabatique (AIP), potentiel d'ionisation vertical (VIP) et potentiel d'ionisation (IP), des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$, respectivement. Les cercle, carré et diamant à part, représentent AIP, VIP et IP de l'agrégat Ag_6, respectivement.</i>	24

2.14	<i>Electronégativité (χ), dureté chimique (η) et mollesse chimique (σ) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$. Les diamant, carré et cercle à part, représentent χ, η et σ de l'agrégat Ag_6, respectivement.</i>	26
2.15	<i>Gap homo-lumo des électrons de spin majoritaire, de spin minoritaire et gap total des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$, respectivement. Les cercle, carré et diamant à part, représentent le gap +, gap - et gap total de l'agrégat Ag_6, respectivement.</i>	27
2.16	<i>Moment magnétique total des atomes de métaux de transition 4d à l'état libre (MX), moment magnétique total des agrégats Ag_6X, $X = (Y-Pd)$ (M), ainsi que le moment magnétique local de l'atome X substitué dans l'agrégat Ag_6 (ML). Le carré à part, représente le moment magnétique total de l'agrégat Ag_6.</i>	28

Liste des tableaux

2.1	<i>Longueur de liaison (d), fréquence de vibration (f_ν), affinité électronique (EA), potentiel d'ionisation (IP) et énergie de détachement verticale (VDE) du dimère Ag_2. Pour comparaison, les valeurs expérimentales ($Exp.$) et théoriques ($The.$) disponibles sont également indiquées.</i>	12
-----	--	----

Introduction générale

Les nanomatériaux sont, aujourd'hui, intégrés dans de nombreux procédés industriels et participent à la composition d'une grande variété de produits ou de systèmes utilisés dans la vie courante. Parmi ces nanomatériaux, les agrégats qui sont des nanoparticules composées de deux à quelques milliers d'atomes, pour lesquels les changements des propriétés physico-chimiques sont les plus marqués. Les agrégats occupent une place de choix dans le domaine de la physique des matériaux. Ils constituent un sujet d'étude très riche, non seulement du point de vue théorique mais aussi expérimental, par rapport aux applications très vastes de ces derniers. En effet, les nanoparticules possèdent des propriétés magnétiques, optiques, électroniques, catalytiques et biologiques uniques, différentes de celles du matériau massif ou de l'atome libre, liées à leur taille et à leur composition. Leur champ d'application est, par conséquent, très vaste.

Les techniques de spectroscopie permettent de déduire des informations sur la géométrie pour les métaux simples, alors que pour les métaux de transition, la situation est plus complexe, à cause de leurs orbitales d caractérisées par une forte densité d'états. Les agrégats formés d'atomes de métaux de transition constituent une part importante de la physique des agrégats et possèdent une variété de structures impressionnantes et des propriétés électroniques remarquables. D'un point de vue fondamental, ces systèmes jouent un rôle important, puisqu'ils font le lien entre l'atome et l'état solide. Ceci motive l'étude approfondie des propriétés microscopiques de tels systèmes, pour lesquels la simulation à l'échelle atomique se révèle particulièrement un outil de choix. Parmi les théories qui ont grandement fait avancer l'étude des nanomatériaux, nous pouvons citer la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), d'une part, et la génération des pseudo-potentiels d'autre part.

Nos calculs ont été effectués à l'aide du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), basé sur la DFT. Ce dernier utilise des bases de fonctions d'ondes planes pour la description des électrons de valence et des pseudo-potentiels de type PAW (Projector Augmented Wave). Les problèmes d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans l'Approximation du Gradient Généralisé, en utilisant la fonctionnelle de Perdew, Burk et Ernzerhof. Ce travail s'inscrit dans le cadre des thèmes de recherche développés au sein du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, travaillant, entre autre, sur l'étude des propriétés électroniques, optiques et structurales des matériaux artificiels nanostructurés d'intérêt technologique.

Le présent travail est une contribution à l'étude *ab-initio* des agrégats libres d'argent purs et dopés par un atome de métaux de transition $4d$ (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh et Pd), dont le principal objectif est de savoir le type d'interactions entre les atomes d'argent et les atomes dopants, ainsi que de mieux comprendre l'origine du magnétisme des impuretés $4d$ insérées dans

Ag₆. Outre l'utilisation des agrégats d'argent en catalyse, grâce à leurs propriétés électroniques d'intérêt particulier, leur attrait est lié au fait que ces agrégats sont largement utilisés dans divers domaines de l'industrie, notamment l'opto-électronique. De plus, durant ces dernières années, les agrégats binaires à base de métaux de transition ont attiré l'attention des chercheurs, pour leurs remarquables caractéristiques. Il est bien connu que les agrégats binaires à base d'atomes de métaux de transition, peuvent servir à la fabrication de nanoparticules, utilisés dans les systèmes de mémorisation.

Notre manuscrit débute par une présentation de la DFT, telle qu'elle est implémentée dans le code de calcul VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Cette méthode fait partie actuellement des méthodes *ab-initio* les plus aptes à décrire efficacement la structure électronique. Les différentes approximations associées à cette théorie sont exposées. Notre intérêt s'est porté, dans le deuxième chapitre, sur les principaux résultats de l'étude des agrégats Ag₆ purs et dopés par les atomes de métaux de transition 4*d* (Y-Pd), concernant la stabilité de ces systèmes à travers le calcul de certaines propriétés électroniques et magnétiques. Nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives que notre travail à offerts.

Chapitre 1

Méthodologie

1.1 Introduction

Le calcul de la structure électronique des systèmes à plusieurs électrons et noyaux en interaction, est très important, pour la compréhension des propriétés physico-chimiques des matériaux. Vu la complexité que présentent ces systèmes, des méthodes de calculs plus rigoureuses et sophistiquées, ont joué un rôle très important pour la détermination des différents propriétés. Parmi ces méthodes, qui ont largement fait avancer l'étude des nanomatériaux, on peut citer la DFT, qui est une méthode de calcul quantique, permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Ces méthodes, donnent de bons résultats sans introduire de paramètres ajustables et ils sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Afin de réaliser notre travail, qui consiste à étudier les propriétés magnétiques locales et structures électroniques des impuretés $4d$ (Y-Pd) dans les agrégats Ag_6 , nous avons utilisé le code de calcul VASP, basé sur la DFT, développé en 1991 à l'institut de Physique Théorique de Vienne. Nous allons rapporter dans ce qui suit, les principaux points sur lesquels repose ce code.

1.2 Equation de Schrödinger

Un système constitué d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction, est décrit par une fonction d'onde ψ , qui satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] :

$$H\psi = E\psi \tag{1.1}$$

où H est l'opérateur hamiltonien, E est l'énergie totale du système et ψ est la fonction d'onde. Pour un système constitué de N_e électrons en interaction, de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}$ et de masse m_e , plus N_n noyaux de charge Z , de masse M_n et de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_n}$. L'opérateur hamiltonien est donné par :

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 & - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

où a, b désignent les noyaux et i, j désignent les électrons. Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, respectivement. Les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb, pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion électron-électron, terme d'attraction électron-noyau et terme de répulsion noyau-noyau.

La résolution d'une telle équation, dans sa forme générale, ne peut être menée à terme sans l'introduction d'un certain nombre d'approximations.

1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2], consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en considérant que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons ($M_p = 1836 M_e$). L'énergie cinétique devient nulle et l'énergie potentielle est constante. L'hamiltonien du système, donné par l'équation (1.2), s'écrit comme suit :

$$H = H_e + H_N \tag{1.3}$$

où H_e et H_N désignent les hamiltoniens électronique et nucléaire, respectivement. Malgré cette simplification conséquente, la résolution de l'équation de Shrödinger est toujours très difficilement réalisable, à cause de la complexité des mouvements électroniques et des interactions qui les régissent.

La résolution exacte de l'équation (1.1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénéoides. Il est nécessaire de faire appel à d'autres type d'approximation, pour résoudre cette équation d'une manière approchée.

1.2.2 Modèles de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Hartree [3] est fondée sur le modèle des particules indépendantes. Chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par tous les autres électrons et noyaux. Dans ce cas, l'hamiltonien du système s'écrit comme une somme des hamiltoniens mono-électroniques :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \tag{1.4}$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) \tag{1.5}$$

où $U_i(\vec{r})$ est le potentiel produit par tous les noyaux et $V_e(\vec{r})$ est le potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. Cette approximation ne tient pas compte des interactions entre électrons et des états de spin.

En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne vérifie pas le principe d'exclusion de Pauli, parce qu'elle n'est pas antisymétrique. Il a proposé de corriger ce défaut en remplaçant la fonction d'onde, par un déterminant de Slater de fonctions d'ondes à un électron. Ainsi, on obtient les équations de Hartree-Fock :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) + V_x(\vec{r})\psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.6)$$

où V_x est le terme non-local d'échange ajouté, défini par :

$$V_x(\vec{r})\psi_i(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i}^N \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \quad (1.7)$$

L'approximation de Hartree-Fock ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. De ce fait, elles sont très difficiles à résoudre, notamment pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons.

1.3 Formalisme de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de densité (de l'anglais Density Functional Theory), c'est une alternative aux méthodes *ab-initio*, basée sur la fonction d'onde à N électrons et la densité électronique ρ . La DFT a eu naissance par les travaux réalisés par Thomas et Fermi 1927 [5, 6]. A l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux, sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. La DFT a été élaborée dans les années 60 par Hohenberg et Kohn.

1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe. Ceci a produit deux théorèmes. Le premier, a mis en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là, les propriétés électroniques du système à l'état fondamental, en particulier son énergie. Par contre le deuxième théorème, au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger à $3N$ dimensions, on fait varier la densité électronique en fonction de trois variables seulement (les trois coordonnées spatiales d'un électron) quel que soit le nombre d'électrons impliqués jusqu'à ce que l'on trouve le minimum de l'énergie totale. La conséquence des deux théorèmes fondamentaux de la DFT, est exprimée par le fait que la variation du potentiel externe implique une variation de la densité électronique. L'équation d'énergie des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression suivante :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext} dr^3 \quad (1.8)$$

$$F(\rho) = T(\rho) + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc} \quad (1.9)$$

La fonctionnelle $F(\rho)$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons, donnée par la somme de l'énergie cinétique, du terme d'interaction électron-électron et l'énergie d'échange et de corrélation, respectivement. Alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental, pour un potentiel extérieur donné.

Apparemment, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication sur la forme de $F(\rho)$.

1.3.2 Equation de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham ont élaboré une méthode qui consiste à utiliser un système fictif de N électrons non interagissant entre eux, de même densité électronique que le système réel en interaction [7].

La fonction d'onde électronique du système, s'écrit comme le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérent de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})\right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.10)$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.11)$$

Le seul inconnu dans l'expression de l'hamiltonien de Kohn-Sham est l'énergie d'échange et de corrélation, du terme $V_{eff}(\vec{r})$:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (1.12)$$

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Pour cela, il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations.

1.3.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation

Il existe différents modes d'approximation du terme d'échange et de corrélation (E_{xc}), qui est souvent décomposé en fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ et fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho]$. On distingue plusieurs approximations.

1.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA (de l'anglais Local Density Approximation) s'appuie sur le modèle du gaz homogène d'électrons, en prenant comme paramètre la valeur locale de ρ . L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (1.13)$$

avec : $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(r))$ et ε_{xc}^{homo} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron, appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . Elle permet généralement d'obtenir d'assez bons résultats, en terme de géométrie, mais de mauvaises données énergétiques. Autrement dit, la LDA admet que la densité électronique peut être traitée localement comme un gaz d'électron uniforme, ou de façon équivalente, la densité est une fonction variant très lentement.

La méthode LDA a été remplacée par LSDA (de l'anglais Local Spin Density Approximation), qui consiste à l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$ spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas, l'énergie sera alors :

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}) \quad (1.14)$$

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{homo}(\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (1.15)$$

1.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation GGA (de l'anglais Generalized gradient Approximation) est une approximation semi-locale de l'énergie E_{xc} , qui comprend des informations sur les déviations par rapport à l'homogénéité, en ne considérant que les gradients des densités de charges de spins polarisés, et ne rend pas compte des effets non-locaux à longue portée. L'énergie d'échange et de corrélation par particule E_{xc} en GGA est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivant de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) dr \quad (1.16)$$

Ainsi, bien que la GGA, permet en général, d'obtenir des résultats avec une meilleure précision que celle de la LDA, ces résultats sont encore souvent éloignés des valeurs exactes. Ce fait est dû au terme d'échange, dont la non-localité n'est pas complètement prise en compte. La corrélation peut aussi jouer un rôle important, pour des systèmes fortement corrélés. Comme le terme d'échange et de corrélation E_{xc} n'est pas bien défini, il est évident de faire des approximations en lui donnant des formes plus simples.

1.4 Ondes planes et pseudo-potentiels

1.4.1 Ondes planes

Les ondes planes permettent une description uniforme de l'espace. De ce fait, les bases d'ondes planes sont particulièrement adaptées à l'étude des systèmes périodiques, tels que les solides, car leur construction satisfait au théorème de Bloch [8], qui dit que toute fonction d'onde mono-électronique, d'un réseau cristallin, peut être exprimée comme le produit d'une onde plane par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique. La fonction d'onde s'exprime alors comme suit :

$$\psi_{k_n}(r) = e^{i(k.r)} \xi_{k_n}(r) \quad (1.17)$$

où k est un vecteur d'onde. Il est défini dans le réseau réciproque, dans la première zone de Brillouin et obéit à la condition de Bragg $(k + G)^2 = |k|^2$. La partie périodique $\xi_n(r)$ peut être développée sur une base discrète d'ondes planes, dont chaque vecteur est un vecteur du réseau réciproque :

$$\xi_{k_n}(r) = \sum_G C_{k_n, G} e^{i(G.r)} \quad (1.18)$$

où G est un vecteur de l'espace réciproque, et la somme est infinie. Cela peut être limité aux ondes planes, qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique *cut-off energy* (E_{cut} : énergie cinétique maximale prise en compte dans les calculs).

$$\frac{1}{2} |(\vec{K} + \vec{G})|^2 \leq E_{cut} \quad (1.19)$$

La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique E_{cut} .

1.4.2 Pseudo-potentiels

L'approximation du pseudo-potential présente un grand intérêt dans le calcul théorique, de la structure électronique de la matière. Cette approche est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux, ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Les électrons de cœur ne sont pas affectés pour les changements d'environnement. Cette approximation permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides. C'est l'approximation de cœur gelé [9]. En effet, dans un atome, seuls les électrons périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons du cœur (en grand nombre) sont fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électrons apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit. Pour cela, il existe plusieurs formalismes pour mettre en œuvre les pseudo-potentiels. Dans ce travail, nous avons utilisé des pseudo-potentiels de type PAW.

1.5 Formalisme PAW

L'idée de la méthode PAW (de l'anglais Projector Augmented Wave), est née du souci de restreindre le grand nombre de fonctions de base, pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. L'approche PAW [10] consiste à la séparation de l'espace en deux zones : la première est une sphère située autour du noyau, appelée sphère PAW, dans laquelle la fonction d'onde oscille rapidement. Elle est développée sur une base d'ondes partielles, calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé. Dans la deuxième partie, en dehors de la sphère, la fonction d'onde est la plus lisse. Elle est développée sur une base d'onde planes. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valences. La fonction d'onde des états de cœur dans les potentiels PAW est exprimée de la manière suivante :

$$|\psi\rangle = |\psi_c^{ps}\rangle + |\phi_c\rangle - |\phi_c^{ps}\rangle \quad (1.20)$$

où $|\psi_c^{ps}\rangle$, $|\phi_c\rangle$ et $|\phi_c^{ps}\rangle$, sont respectivement, la pseudo-fonction d'onde de cœur, la fonction d'onde tous-électrons du potentiel du cœur et la pseudo-fonction d'onde partielle des états de coeur. Cette méthode est implémentée dans le code VASP, incluant une base de pseudo-potentiels de type PAW pour chaque élément.

1.6 Code VASP

Le code de calcul VASP (Vienna ab initio Simulation Package) [11], est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT, en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une super-cellule répliquée à l'infini, elle est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces, car elle permet de simuler des systèmes infinis. Le code VASP résout les équations de Kohn et Sham à spin polarisé, dans une base d'ondes planes. Dans le cadre de notre travail, les effets d'échange et de corrélation électroniques ont été traités dans l'approximation du gradient généralisé, utilisant la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [12] et en utilisant des pseudo-potentiels de type PAW.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différents aspects de la théorie de la fonctionnelle de la densité. C'est une méthode de calcul de la structure électronique implémentée dans le code de calcul VASP.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser aux agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$, et étudier l'influence des impuretés sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'hexamère d'argent.

Chapitre 2

Etude des agrégats Ag_6 et Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$

2.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'effet du dopage par un atome de métaux de transition $4d$ (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd), sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'agrégat Ag_6 . Avant cela, nous présenterons, tout d'abord, les résultats des différentes propriétés de l'agrégat pur pour comparaison.

2.2 Paramètres de simulation et tests de calculs

Afin de tester la validité de la méthode de calcul utilisée dans notre travail, nous avons commencé par une préliminaire, sur le dimère d'argent, tout en comparant nos résultats aux données théoriques et expérimentales disponibles.

Nous avons effectué des calculs en utilisant le code VASP, basé sur la DFT. Les effets d'échange et de corrélation ont été traités dans l'approximation GGA, en utilisant la fonctionnelle PBE. Le code VASP utilise des bases de fonctions d'ondes planes et des pseudo-potentiels de type PAW, pour la description des électrons de valence.

Nous avons fait des tests sur l'énergie de coupure et la taille de la super-cellule. La figure [2.1](#), montre l'évolution de l'énergie totale des dimères Ag_2 et AgX , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$, en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes. Nous constatons qu'une énergie de coupure de 250 eV est suffisante pour effectuer nos calculs. Afin d'éviter l'influence du changement de base sur la variation des distances inter-atomiques des agrégats, nous avons choisi de mener nos calculs avec une énergie de coupure relativement importante qui est 450 eV.

La relaxation des agrégats est faite dans des super-cellules cubiques et périodique de côté 15 Å, assez large pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre l'agrégat et son image. Comme nous pouvons le constater par la figure [2.2](#), montrant l'évolution de l'énergie totale en fonction de la dimension de la boîte, pour l'agrégat Ag_7 .

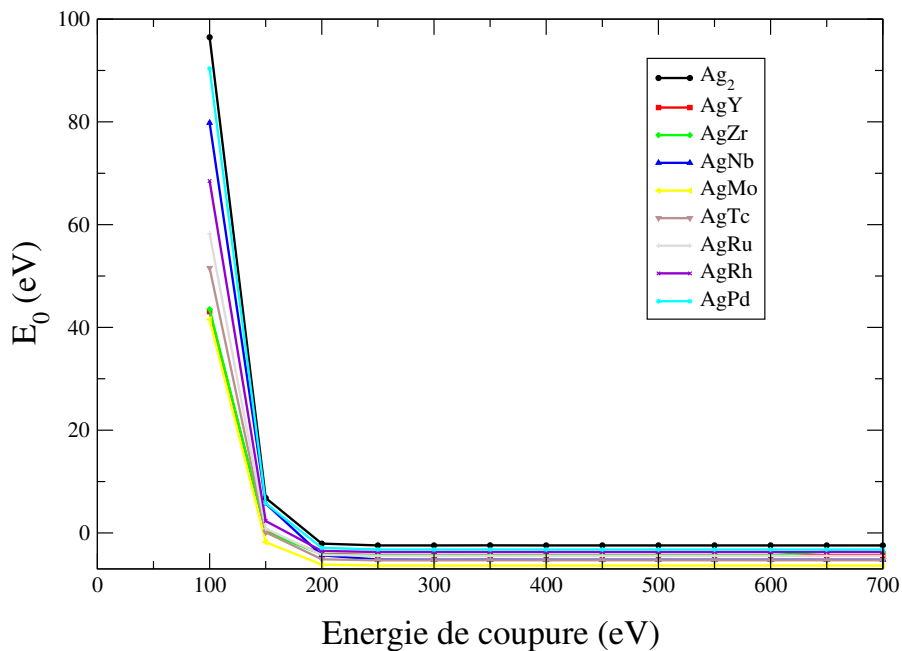


FIGURE 2.1 – Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes des dimères Ag_2 et Ag-X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$.

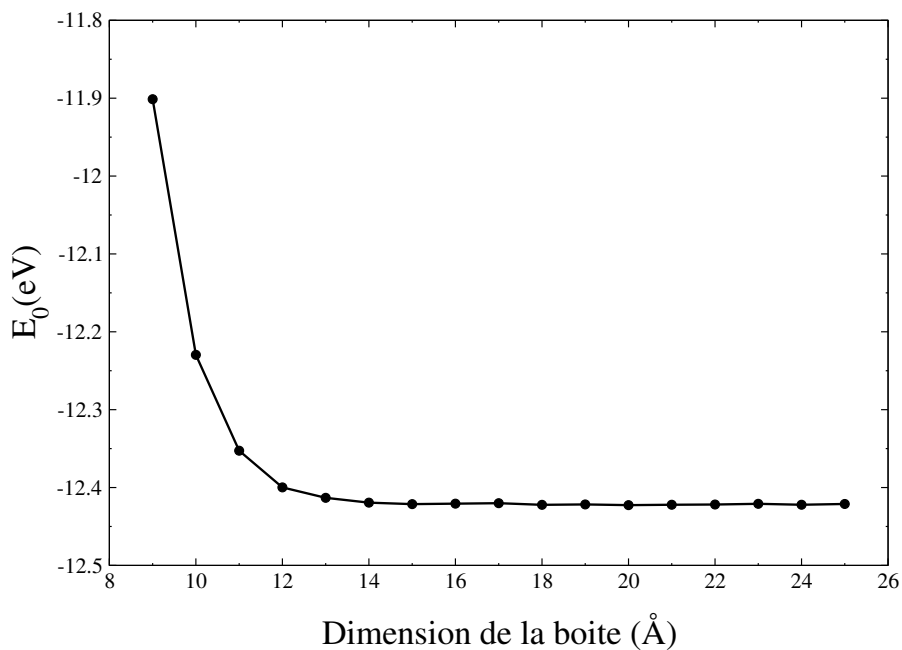


FIGURE 2.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de la dimension de la boîte dans le cas de l'agrégat Ag_7 .

Les calculs sont effectués au point de haute symétrie Γ , de la zone de Brillouin. La convergence sur l'énergie totale est fixée à 10^{-6} eV, alors que la tolérance sur les forces inter-atomiques calculée, par la méthode du gradient conjugué [13], est 10^{-3} eV/Å.

Blöchl, Kresse et Joubert [14, 15], ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides et pour les systèmes magnétiques. Nous avons donc utilisé la méthode PAW pour l'ensemble de nos calculs.

Les électrons de cœur ont été traités en utilisant l'approche PAW. Les pseudo-potentiels utilisés correspondent aux configurations de valence suivantes : $5s^14d^{10}$ pour l'argent, $5s^24d^1$ pour l'yttrium, $5s^14d^3$ pour le zirconium, $5s^14d^4$ pour le niobium, $5s^14d^5$ pour le molybdène, $5s^24d^5$ pour le technétium, $5s^14d^7$ pour le ruthénium, $5s^14d^8$ pour rhodium et enfin $5s^14d^9$ pour le palladium.

La méthode PAW offre la possibilité d'inclure des électrons des couches de semi-cœur, afin d'obtenir des résultats plus précis. De ce fait, il a été nécessaire d'inclure explicitement les états $4s$ et $4p$ dans la couche de valence de l'yttrium et niobium, les états $4p$ dans la couche de valence du molybdène, technétium et ruthénium.

Les résultats de nos calculs concernant le dimère d'argent, sont portés sur la table 2.1. Il est clair que nos résultats sont en très bon accord avec l'expérience et meilleurs par rapport aux résultats théoriques antérieurs. Le petit écart est dû aux différentes approximations introduites dans notre méthode. Cet accord, permet la validation de la méthode de calcul, et donne plus de crédibilité aux structures optimisées des agrégats étudiés.

Dimère	d (Å)	f_ν (cm^{-1})	EA (eV)	IP (eV)	VDE (eV)
Ag_2	2.58 (1.98 %)	192.8 (0.21 %)	1.06 (2.91 %)	7.91 (4.63 %)	1.10 (3.77 %)
Exp.	2.53 ^a	192.4 ^c	1.03 ^d	7.56 ^f	1.06 ^g
The.	2.73 ^b (7.91 %)	199.9 ^b (3.90 %)	0.86 ^e (16.50 %)	7.11 ^e (5.95 %)	-

^a Ref. [16], ^b Ref. [17], ^c Ref. [18], ^d Ref. [19], ^e Ref. [20], ^f Ref. [21], ^g Ref. [22].

TABLE 2.1 – Longueur de liaison (d), fréquence de vibration (f_ν), affinité électronique (EA), potentiel d'ionisation (IP) et énergie de détachement verticale (VDE) du dimère Ag_2 . Pour comparaison, les valeurs expérimentales ($Exp.$) et théoriques ($The.$) disponibles sont également indiquées.

Dans ce qui suit, nous étudierons les propriétés électroniques et magnétiques des agrégats purs Ag_6 et dopés Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$. Ce qui revient à déterminer leurs structures à l'état d'équilibre, présentant la plus basse énergie.

2.3 Propriétés structurales des agrégats purs Ag_6

Les propriétés électroniques et magnétiques des agrégats sont reliées à la distribution géométriques des atomes, dans laquelle est répartie la densité électronique. Ce qui fait que la

détermination des structures à l'état d'équilibre, constitue une étape fondamentale dans l'étude des agrégats.

Les solutions de départ des agrégats Ag_6 sont prises de la littératures ou alors générées intuitivement. Les géométries de départ sont relaxées dans les conditions citées auparavant.

Nous allons commencer cette partie par la présentation des structures optimisées des agrégats Ag_6 , en précisant les caractéristiques structurales des trois premiers isomères. Nous donnerons les énergies relatives à l'état fondamental, les groupes ponctuels de symétrie, les moments magnétiques ainsi que les longueurs de liaisons. Les groupes ponctuels de symétries sont obtenus en utilisant le logiciel WxMacMolPlt. Les Moments magnétiques ont été évalués à l'aide de la méthode de Bader [23]. Nous présenterons aussi les structures des états chargés anionique et cationique. Les structures chargées ont été trouvées, en tenant compte des corrections dipolaires, dans le calcul des énergies.

Clusters Ag_6 , Ag_6^- , Ag_6^+ : la structure de l'état fondamental de l'hexamère d'argent, à l'état neutre, est un trigonal plan, de symétrie C_{3h} , non-magnétique (figure 2.3). La distance inter-atomique moyenne Ag-Ag est 2.73 Å. Le premier isomère est une pyramide pentagonale, à 0.22 eV par rapport à la structure plane, de symétrie C_{5v} , également non polarisée en spin. Le deuxième isomère est à 0.27 eV, de symétrie C_{2v} , non-magnétique. Les états chargés, sont illustrés par la figure 2.4. Les deux agrégats sont de symétries C_{3h} , de moment magnétique $1 \mu_B$. La longueur de liaison moyenne AgAg est 2.75 Å, légèrement supérieure par rapport à celle de l'état neutre.

A partir de ces résultats, nous constatons que la structure de l'état fondamental de l'agrégat Ag_6 est plane, aussi bien dans les états neutre que chargés. Nous avons aussi noté un élargissement des distances inter-atomiques moyennes Ag-Ag, dans les agrégats chargés, par rapport à l'état neutre.

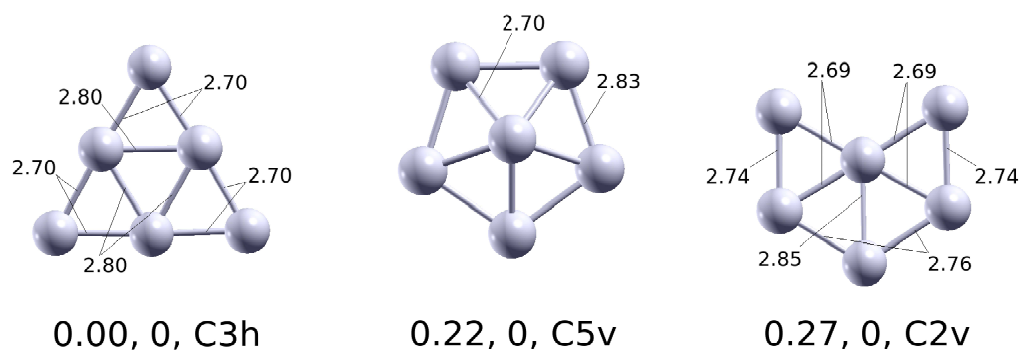


FIGURE 2.3 – Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat Ag_6 .

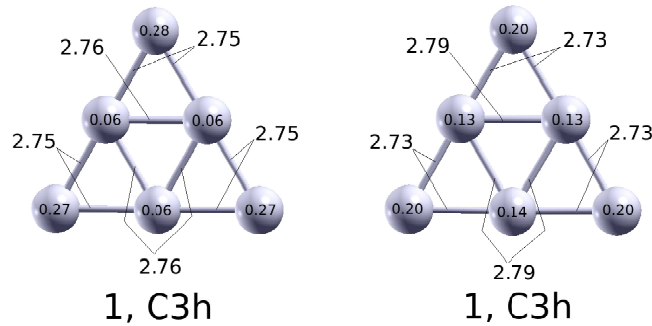


FIGURE 2.4 – Moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des agrégats Ag_6 , dans les états anionique et cationique, respectivement.

Les agrégats d'argent sont largement étudiés, tant du point de vue théorique qu'expérimentale [16–22], grâce à leurs propriétés spécifiques (électroniques, magnétiques, optiques, ...etc.). D'autre part, des études sur les agrégats Cu_{12}X dopés par des métaux de transition $\text{X} = 3d$ (Sc-Ni), $\text{X} = 4d$ (Y-Pd) et $\text{X} = \text{Ag}$, ont fourni des informations sur le moment magnétique local des impuretés dû à l'interaction entre les orbitales Cu-pd avec les orbitales X-spd [24]. Une autre étude sur les agrégats de métaux Or et Ag dopés par des métaux de transition $3d$ (Sc-Ni), ont fourni des informations sur les effets d'hybridations $s-p$ et $d-d$, qui influent sur le moment magnétique local de l'atome dopant [25, 26]. Notre travail s'inscrit dans ce contexte, qui consiste en un sujet intéressant, qui devrait fournir des informations utiles pour de futures investigations expérimentales, concernant l'étude des propriétés physiques de l'agrégat Ag_6 dopés par des métaux de transition $4d$ (Y-Pd).

2.4 Propriétés structurales de l'hexamère d'argent dopés par un atome de métaux de transition $4d$

Nous allons présenter, dans cette partie, les propriétés structurales de l'agrégat Ag_6 dopé par les atomes $4d$ (Y-Pd). Les configurations les plus stables, ont été trouvées en considérant l'adsorption de l'impureté sur les différents sites de l'hexamère d'argent. Les géométries sont relaxées en utilisant la même procédure que celle décrite précédemment. Nous présenterons les trois premiers isomères de chaque agrégat. Les géométries optimisées des agrégats binaires, à l'état neutre, sont illustrées par la figure 2.5, pour les dopants Y, Zr, Nb, Mo et regroupés dans la figure 2.6, pour les atomes dopants Tc, Ru, Ro et Pd.

2.4.1 Etats neutres

Cluster Ag_6Y : cet agrégat se stabilise dans une structure hexagonale plane, de symétrie C_{6v} , de moment magnétique $1 \mu_B$. Ces deux isomères sont à 0.08 et 0.09 eV par rapport à ce dernier, également de moment magnétique total $1 \mu_B$.

Cluster Ag_6Zr : l'état le plus stable de cet agrégat est un tétraèdre tri-chapeauté, de symétrie C_3 , ayant un moment magnétique $2 \mu_B$. Les isomères de cet agrégats sont à 0.14 et 0.19 eV par rapport à l'équilibre, portant le même moment que ce dernier.

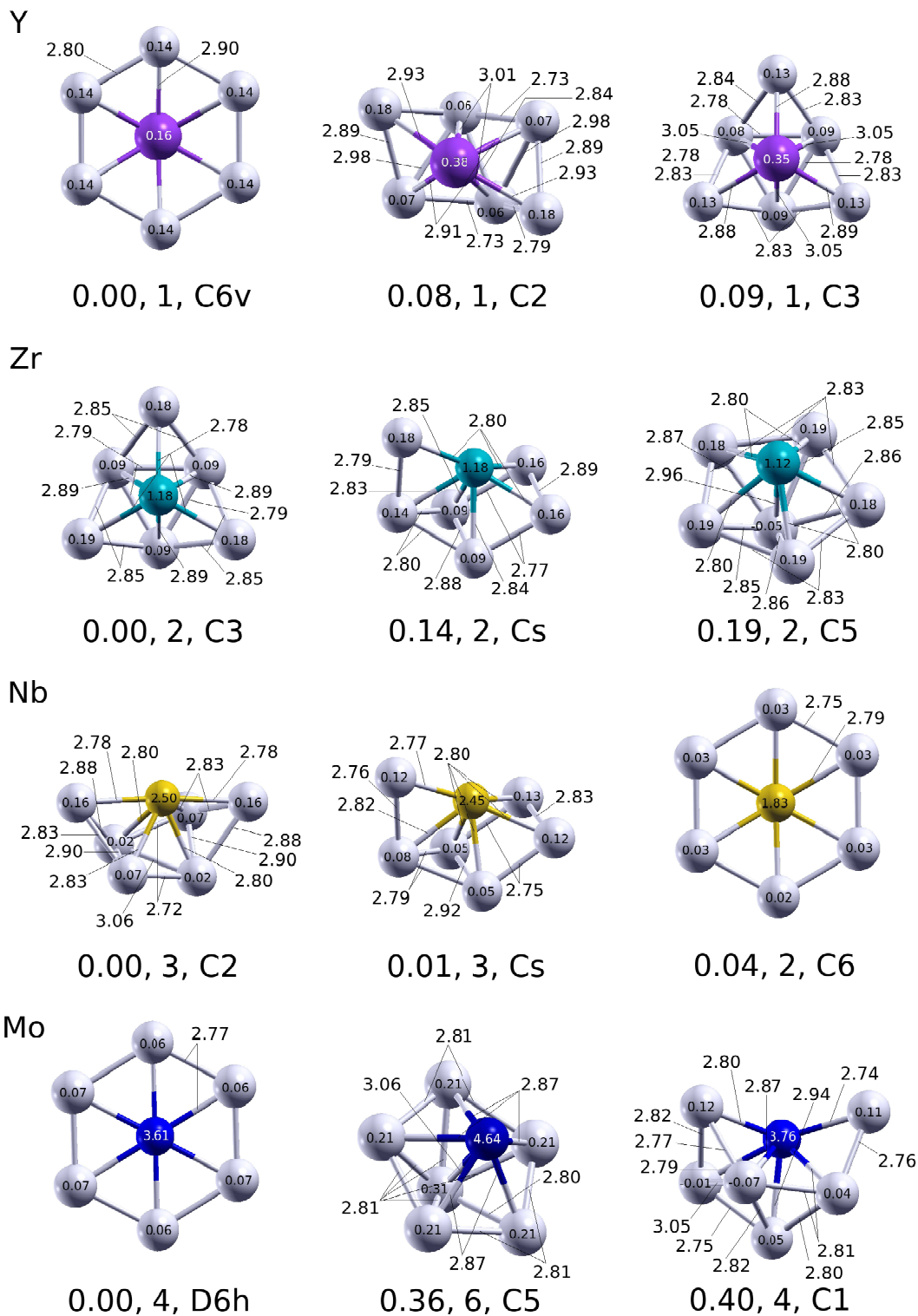


FIGURE 2.5 – Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat Ag_6X , $X = (Y, Zr, Nb, Mo)$.

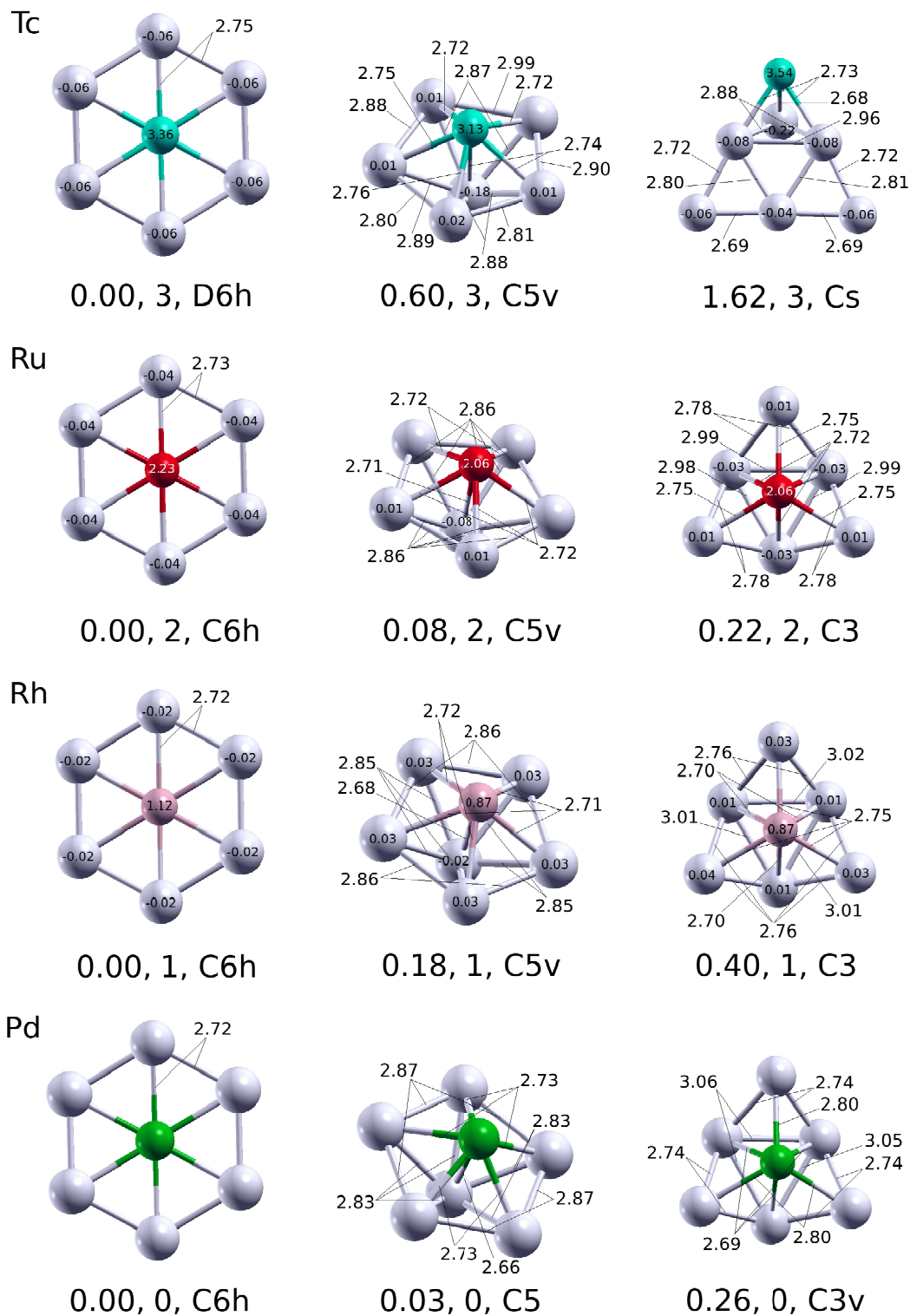


FIGURE 2.6 – Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat Ag_6X , $X = (Tc, Ru, Rh, Pd)$.

Cluster Ag_6Nb : la structure de l'état fondamental est un tri-prisme, de symétrie C_2 , de moment magnétique $3 \mu_B$. Les deux isomères qui succèdent sont de symétries C_s et C_6 , de moments magnétiques respectives 3 et $2 \mu_B$. Ils sont à 0.01 et 0.04 eV par rapport à l'état de base.

Cluster Ag_6Mo : pour cet agrégat, nos calculs ont convergé vers la même structure que celle obtenues pour l'agrégat dopé par l'yttrium. C'est un hexagonal plan de symétrie D_{6h} et de moment $4 \mu_B$. Le premier isomère est une bi-pyramide pentagonale de symétrie C_5 et de moment magnétique $6 \mu_B$. Alors que le deuxième isomère est non symétrique, ayant un moment identique à celui de l'état fondamental.

Cluster Ag_6Tc : ce cluster est de structure hexagonale plane, ayant une symétrie D_{6h} . Le premier isomère est une bi-pyramide à base pentagonale de symétrie C_{5v} , à 0.6 eV par rapport à l'état d'équilibre. Le second isomère est sous forme d'un hexagone incomplet chapeauté par un prisme, de symétrie C_s . Les trois isomères de cet agrégats ont un moment magnétique $3 \mu_B$.

Clusters Ag_6Ru , Ag_6Rh et Ag_6Pb : nos calculs ont convergé vers des structures identiques pour ces trois agrégats. Les états fondamentaux sont de structure hexagonale plane, de symétrie C_{6h} , ayants des moments respectifs 2, 1 et $0 \mu_B$. Les premiers isomères, sont également de structures identiques, c'est une bi-pyramide pentagonale de symétries respectives C_{5v} , C_{5v} et C_5 . Le deuxième isomère est un tétraèdre tri-chapeauté de symétries respectives C_3 , C_3 et C_{3v} . Les isomères portent des moments magnétiques identiques à ceux des états fondamentaux.

Nous présenterons, dans ce qui suit, les structures optimisées des états chargés. Ces dernières sont considérées afin de déterminer les propriétés électroniques des agrégats étudiés.

2.4.2 Etats chargés

Les structures les plus stables des agrégats chargés $\text{Ag}_6\text{X}^{-/+}$, $\text{X} = (\text{Y-Pd})$, sont regroupées dans les figures 2.7 et 2.8, respectivement. Chaque structure est caractérisée par le moment magnétique total et le groupe ponctuel de symétrie. De la première vision des structures, nous constatons que les états anioniques et cationiques ont les mêmes formes géométriques, et dans la plus part des cas, ont les mêmes symétries.

Cluster $\text{Ag}_6\text{Y}^{-/+}$: la structure la plus stable de l'anion et du cation de l'agrégat Ag_6Y est un prisme à base carrée, chapeauté par un prisme à base triangulaire, d'un côté, et d'un atome de l'autre côté, non symétrique et non magnétique.

Cluster $\text{Ag}_6\text{Zr}^{-/+}$: l'état fondamental de l'anion et cation est un tétraèdre tri-chapeauté. L'anion est de symétrie C_3 , alors que le cation est de symétrie C_{3v} . Les deux structures portant un moment magnétique $1 \mu_B$, diminué de $1 \mu_B$ par rapport à celui du neutre.

Cluster $\text{Ag}_6\text{Nb}^{-/+}$: les structures chargées de plus basses énergies de l'agrégat Ag_6Nb , sont identiques, c'est un tri-prisme de symétrie C_2 et de moments respectifs 4 et $2 \mu_B$.

Cluster $\text{Ag}_6\text{Mo}^{-/+}$: les structures les plus stables anionique et cationique de l'agrégat Ag_6Mo , sont de même forme et de même symétrie. C'est un tri-prisme de symétrie C_2 . Elles portent des moments magnétiques 5 et 3 μ_B , respectivement.

Cluster $\text{Ag}_6\text{Tc}^{-/+}$: l'arrangement atomique de plus basse énergie des agrégats $\text{Ag}_6\text{Tc}^{-/+}$ est une structure hexagonale plane, de symétries respectives C_{6h} et D_{6h} . De moments magnétiques respectifs 2 et 4 μ_B .

Clusters $\text{Ag}_6\text{Ru}^{-/+}$, $\text{Ag}_6\text{Rh}^{-/+}$ et $\text{Ag}_6\text{Pd}^{-/+}$: les structures optimisées des états chargés de ces trois agrégats sont identiques, de point de vue structurale. C'est une bi-pyramide pentagonale de symétries respectives C_{5v} , C_{5v} et C_5 , pour les anions, de moments 3, 0, 1 μ_B et de group ponctuel C_{5v} pour les cations de moments 3, 2, 1 μ_B . Ces structures sont complètement distordue par rapport à celle de l'état neutre, qui était hexagonale plane.

L'étude des propriétés structurales des agrégats dopés, montre que l'adsorption d'un atome de métaux de transition $4d$, modifie les structures des agrégats purs Ag_6 . Dans tous les cas étudiés, les atomes dopants forment six liaisons avec l'hexamère d'argent. Les atomes Y, Mo, Tc, Ru, Rh et Pd sont piégés au centre de l'agrégat hôte, et préservent la structure plane de ce dernier. Le reste des atomes dopants Zr et Nb, sont adsorbés sur des positions pontées, induisant des modifications de symétrie de l'agrégat Ag_6 , et formant ainsi des structures à trois dimensions.

Les figures 2.9 et 2.10, représentent l'évolution des distances moyennes Ag-Ag et Ag-X dans les agrégats dopés. Nous constatons, par ces figures, que l'atome dopant provoque une augmentation des longueurs de liaisons Ag-Ag et Ag-X, $\text{X} = (\text{Y-Pd})$. L'adsorption de Nb induit la plus grande relaxation de la distance moyenne Ag-Ag de l'état neutre, et l'adsorption de Rh et Pd induit la plus faible relaxation. En ce qui concerne les distances moyennes Ag-X, la plus grande influence est dûe à l'adsorption de l'Y, et la plus faible est toujours dûe à l'adsorption des atomes Rh et Pd. Nous avons également remarqué que les distances moyennes Ag-Ag sont plus élargies dans les états chargés, comparés à l'état neutre, à l'exception des agrégats Ag_6Y , Ag_6Zr , Ag_6Nb et Ag_6Tc . La même remarque est notée pour les distances moyennes Ag-X, excepté les agrégats Ag_6Zr et Ag_6Tc .

En conclusion, le moment magnétique total de l'agrégat dopé, dépend fortement de sa structure et de la nature de l'atome dopant. Donc, le dopage modifie l'état magnétique et la distribution des moments magnétiques dans les agrégats dopés.

A partir de l'étude des propriétés structurales des états chargés, nous avons noté des distorsions géométriques par rapport à leurs états neutres. C'est le cas des agrégats Ag_6X , $\text{X} = \text{Y}$, Mo, Ru, Rh et Pd. Par contre, dans les cas des dopants Zr, Nb et Tc, les structures des états neutres sont préservées. En conclusion, l'agrégat change de géométrie par relaxation structurale dûe à la nouvelle densité électronique.

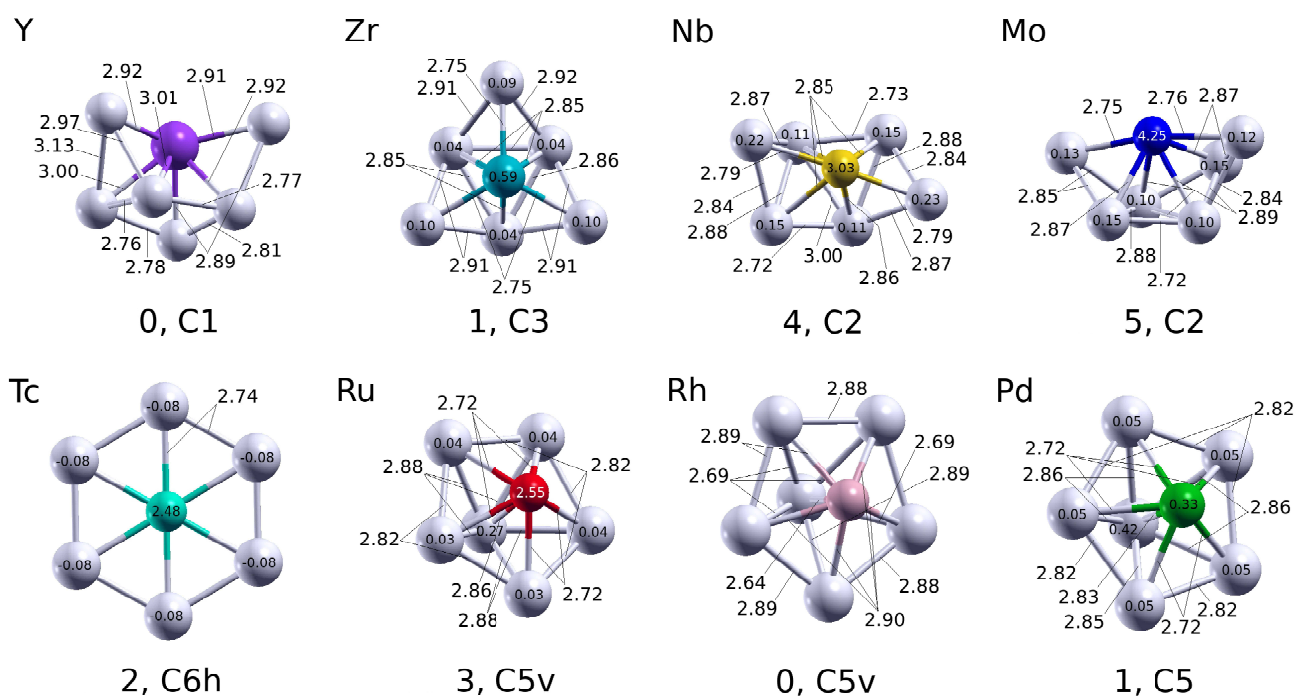


FIGURE 2.7 – Moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (\AA), des structures optimisées des agrégats Ag_6X , $X = (Y-Pd)$, dans l'état anionique.

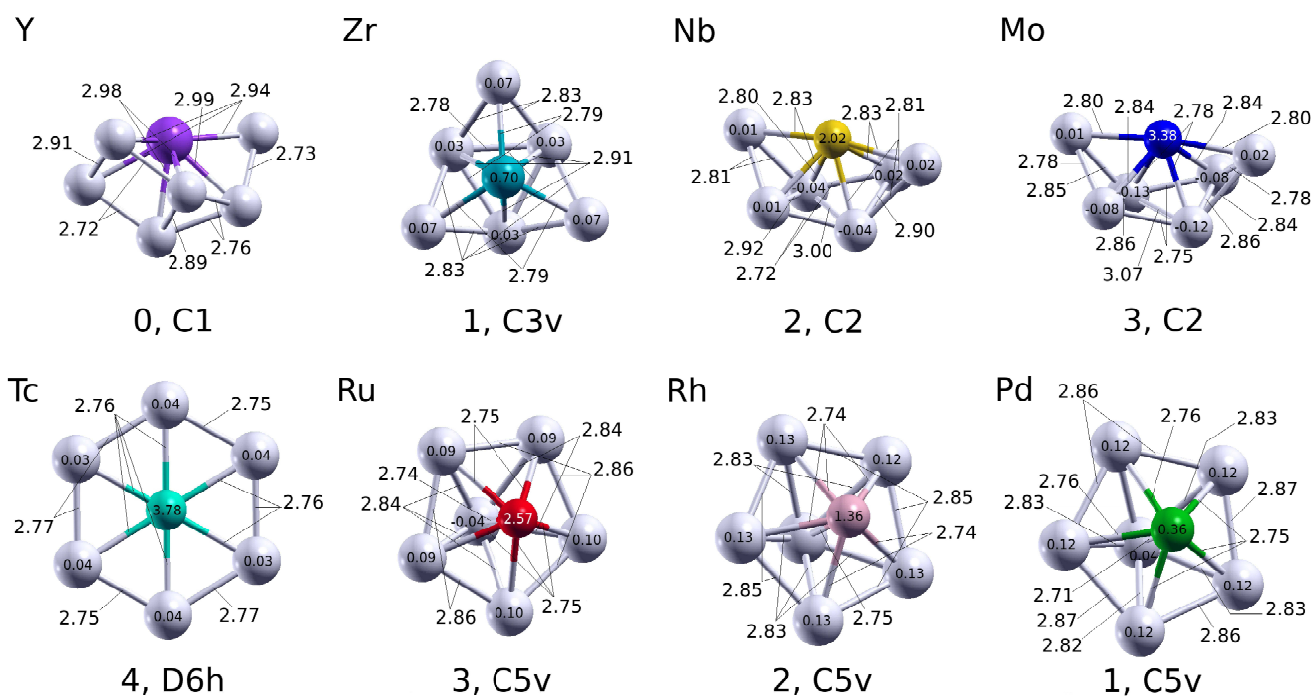


FIGURE 2.8 – Moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (\AA), des structures optimisées des agrégats Ag_6X , $X = (Y-Pd)$, dans l'état cationique.

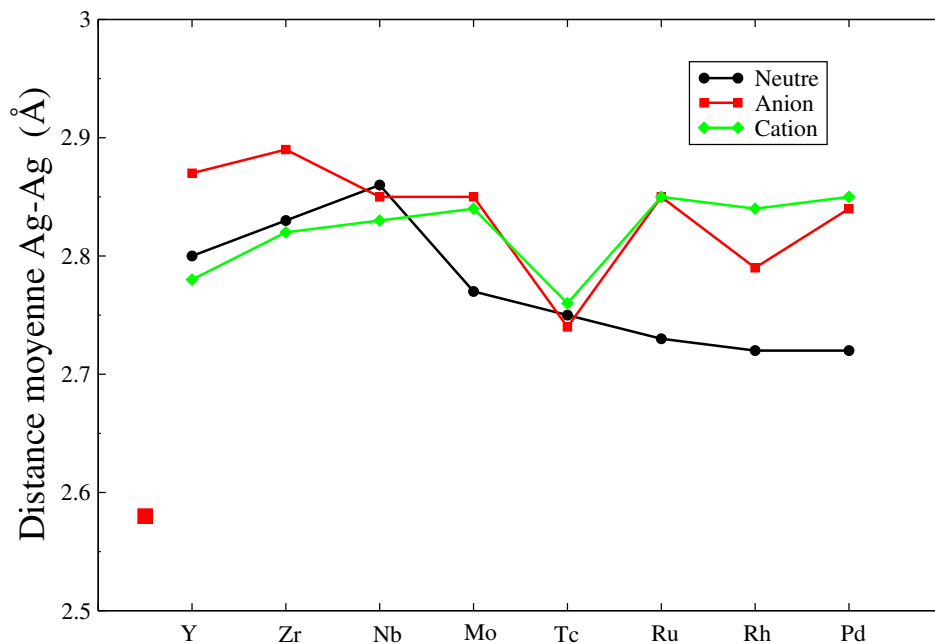


FIGURE 2.9 – Variation des distances moyennes Ag-Ag dans les agrégats Ag_6X , $X = (Y-Pd)$. Le carré à part, représente la longueur de liaison du dimère d'argent.

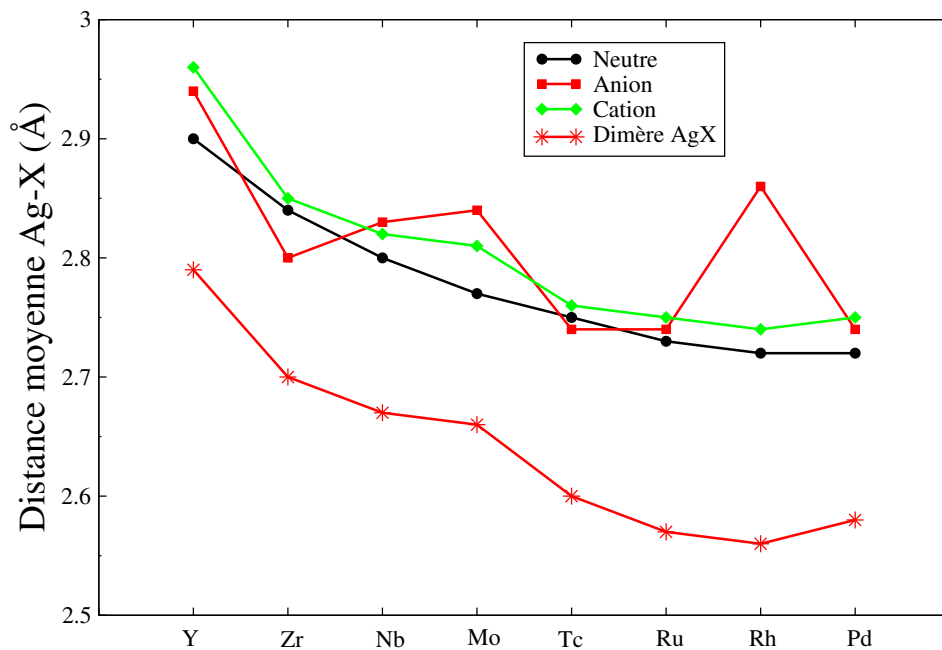


FIGURE 2.10 – Variation des distances moyennes Ag-X dans les agrégats Ag_6X , $X = (Y-Pd)$.

2.5 Effet du dopage par un atome 4d sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'hexamère d'argent

Après avoir déterminé les structures géométriques les plus stables des agrégats purs et dopés. Nous allons étudier dans ce qui suit, l'effet de l'adsorption d'un atome 4d, sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'hexamère d'argent, à travers le calcul de l'énergie de liaison, de l'affinité électronique, du potentiel d'ionisation, du gap homo-lumo et des moments magnétiques des agrégats binaires Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$, comparés à l'agrégat Ag_6 .

2.5.1 Energie de liaison

L'énergie de liaison E_L (de l'anglais Binding Energy), est l'un des paramètres les plus mesurés dans la physique des clusters. Cette énergie est reliée directement à la stabilité des agrégats. Par définition, elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir au système pour sa dissociation complète. Nous avons calculé l'énergie de liaison par atome des agrégats neutres, des isomères les plus stables purs et dopés. Elle est donnée, pour les deux types d'agrégats, respectivement, par :

$$E_L(\text{Ag}_6) = [6E(\text{Ag}) - E(\text{Ag}_6)]/6 \quad (2.1)$$

$$E_L(\text{Ag}_6\text{X}) = [6E(\text{Ag}) + E(\text{X}) - E(\text{Ag}_6\text{X})]/7 \quad (2.2)$$

où les énergies $E(\text{Ag})$, $E(\text{X})$, $E(\text{Ag}_6)$ et $E(\text{Ag}_6\text{X})$ correspondent, respectivement, à celle de l'atome d'argent, de l'atome dopant X, de l'agrégat pur et de l'agrégat dopé.

La figure 2.11 regroupe l'évolution des différents résultats obtenus pour les composés les plus stables des agrégats Ag_6X et celle de l'agrégat Ag_6 qui est 1.42 eV/atome. Il est clair que l'énergie de liaison des agrégats dopés, est plus élevée que celle de l'agrégat pur, indiquant ainsi que le dopage augmente la stabilité des agrégats dopés, avec une exception pour Ag_6Mo , ayant une énergie voisine de celle de l'agrégat pur.

2.5.2 Affinité électronique (EA) : AEA, VDE et VAE

L'affinité électronique (EA de l'anglais Electron Affinity) mesure la stabilité des agrégats lors des processus de réduction. Cette énergie n'est définie que si l'agrégat à l'état anionique est plus stable que celui-ci à l'état neutre.

Trois grandeurs permettent d'approcher ce paramètre, à savoir : l'affinité électronique adiabatique (AEA de l'anglais Adiabatic Electron Affinity), l'énergie de détachement verticale (VDE de l'anglais Vertical Detachment Energy) et l'énergie d'attachement verticale (VAE de l'anglais Vertical Attachment Energy).

L'AEA est définie comme étant la différence entre l'énergie électronique d'une structure aux états neutre et anionique, chacune étant optimisée dans sa géométrie :

$$AEA = E_t^{(0)}(\text{Geom.Optim.Neutre}) - E_t^{(-)}(\text{Geom.Optim.Anion}) \quad (2.3)$$

La VDE est donnée par la différence entre les énergies électroniques des états neutre et anionique, les deux géométries étant optimisées à l'état anionique :

$$VDE = E_t^{(0)}(\text{Geom.Optim.Anion}) - E_t^{(-)}(\text{Geom.Optim.Anion}) \quad (2.4)$$

La VAE est définie comme étant la différence entre les énergies électroniques d'un isomère à l'état neutre et du même isomère à l'état anionique, leurs structures étant optimisées dans la géométrie de l'état neutre :

$$VAE = E_t^{(0)}(\text{Geom.Optim.Neutre}) - E_t^{(-)}(\text{Geom.Optim.Neutre}) \quad (2.5)$$

L'affinité électronique s'obtient par la moyenne arithmétique des trois grandeurs (AEA, VDE, VAE) :

$$\langle EA \rangle = \frac{1}{3} (E(AEA) + E(VDE) + E(VAE)) \quad (2.6)$$

Comme les quatre grandeurs AEA, VDE, VAE et EA sont corrélées, nous avons préféré les présenter sur une seule figure, leurs évolutions est illustrée par la figure 2.12. Comme nous pouvons le constater, les quatre grandeurs évoluent pratiquement de la même manière et présentent un comportement oscillatoire, avec des minimums pour les agrégats Ag₆Zr, Ag₆Tc et Ag₆Pd.

Nous remarquons que le dopage par des atomes 4d, augmente à la fois les quatre grandeurs pour les agrégats dopés comparées à celles de Ag₆. Nos résultats sont donnés, respectivement, par 1.38, 1.42, 1.34 eV, à 31.5 % par rapport à l'expérience (2.06 eV [19]). L'affinité électronique de Ag₆ calculée est 1.38 eV, à 31 % du résultat expérimentale (2.00 eV [27]). Les différences entre nos résultats et l'expérience, peuvent être dûes aux imperfections dans les mesures expérimentales.

La conclusion que l'on peut tirer, c'est que le dopage augmente l'affinité électronique des agrégats dopés comparativement à l'agrégat pur, donc renforce la stabilité lors du processus de réduction.

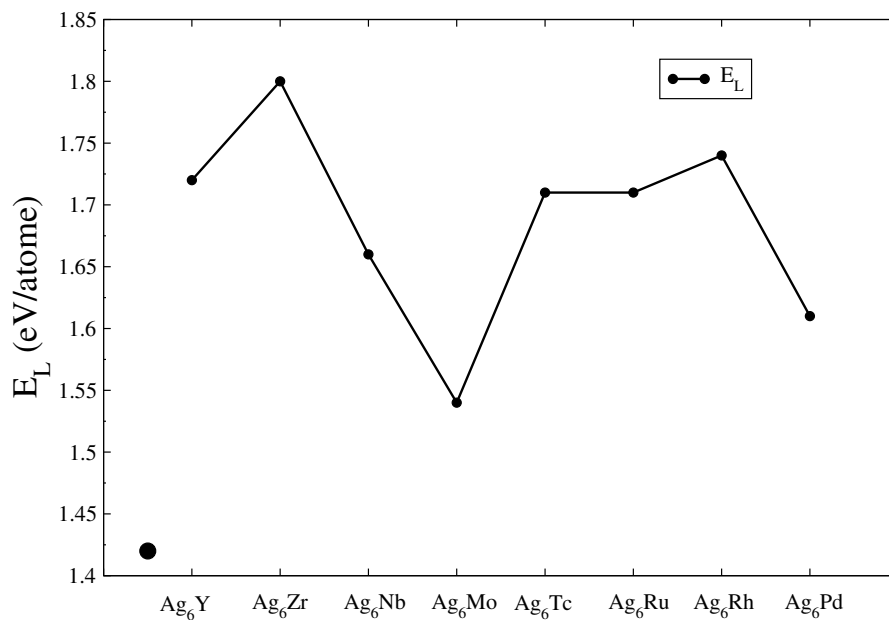


FIGURE 2.11 – Energie de liaison par atome (E_L) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $X = (Y-Pd)$, respectivement. Le cercle à part, représente l'énergie de liaison de l'agrégat Ag_6 .

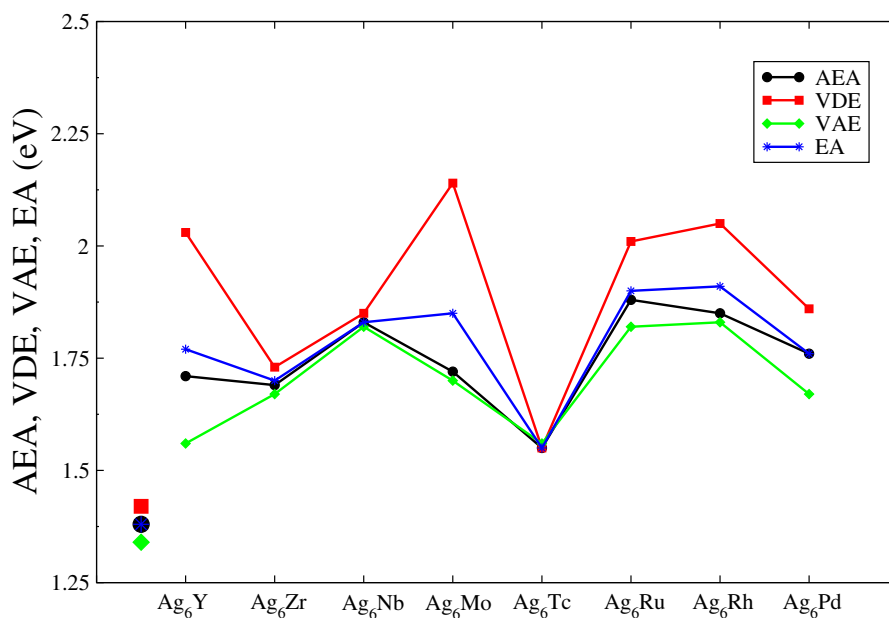


FIGURE 2.12 – Affinité électronique adiabatique (AEA), énergie de détachement verticale (VDE), énergie d'attachement verticale (VAE) et affinité électronique (EA) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $X = (Y-Pd)$, respectivement. Les cercle, carré, diamant et étoile à part, représentent AEA, VDE, VAE et EA de l'agrégat Ag_6 , respectivement.

2.5.3 Potentiel d'ionisation (IP) : AIP et VIP

Le potentiel d'ionisation (IP de l'anglais Ionization Potential) nous renseigne sur la stabilité des agrégats lors d'un processus d'oxydation. Aussi, deux autres grandeurs permettent d'approcher ce paramètre. Il s'agit du potentiel d'ionisation adiabatique (AIP de l'anglais Adiabatic Ionization Potential) et du potentiel d'ionisation vertical (VIP de l'anglais Vertical Ionization Potential).

Le AIP est définie comme étant la différence entre l'énergie électronique d'une structure aux états cationique et neutre, chacune étant optimisée dans sa géométrie :

$$AIP = E_t^{(+)}(\text{Geom.Optim.Cation}) - E_t^{(0)}(\text{Geom.Optim.Neutre}) \quad (2.7)$$

Le VIP est définie comme étant la différence entre l'énergie électronique d'une structure à l'état cationique et l'énergie de la structure à l'état neutre, les deux structures étant optimisées dans la géométrie de l'état neutre :

$$VIP = E_t^{(+)}(\text{Geom.Optim.Neutre}) - E_t^{(0)}(\text{Geom.Optim.Neutre}) \quad (2.8)$$

Le potentiel d'ionisation représente la moyenne arithmétique des deux paramètres AIP et VIP :

$$\langle IP \rangle = \frac{1}{2} (E(AIP) + E(VIP)) \quad (2.9)$$

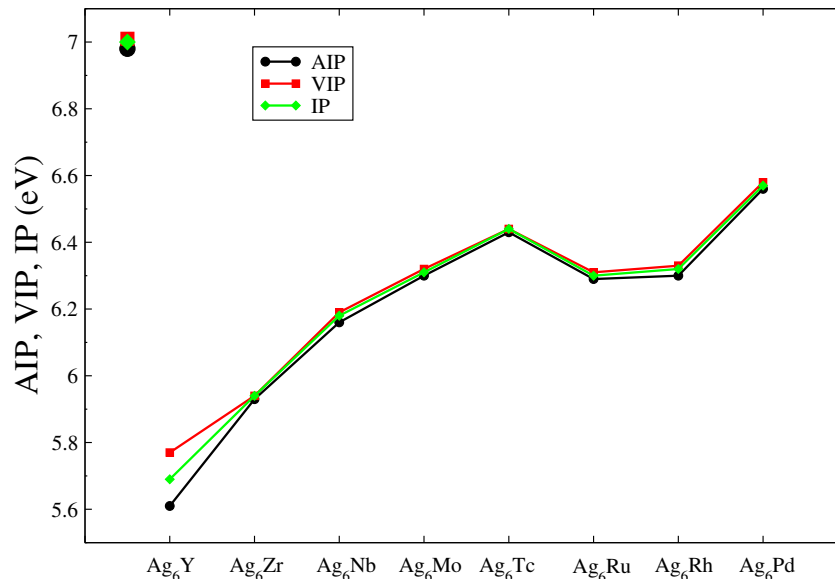


FIGURE 2.13 – Potentiel d'ionisation adiabatique (AIP), potentiel d'ionisation vertical (VIP) et potentiel d'ionisation (IP), des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$, respectivement. Les cercle, carré et diamant à part, représentent AIP, VIP et IP de l'agrégat Ag_6 , respectivement.

Il est utile de savoir que les grandeurs AIP, VIP et IP ne peuvent être définies, que si la structure à l'état neutre est plus stable que celle à l'état cationique. Les résultats de nos calculs de ces trois grandeurs sont illustrés sur la figure 2.13. Nous avons noté une tendance d'oscillation similaire des trois courbes et une croissance en fonction des atomes dopants. Il est clair que le dopage réduit les potentiels des agrégats dopés, comparativement à l'agrégat pur. Nos résultats, de ce dernier, sont donnés respectivement par 6.98, 7.07 eV à 1.12 % par rapport à l'expérience (7.15 eV [19]). Le potentiel d'ionisation calculé est 7.00 eV.

La conclusion que l'on peut tirer, c'est que le dopage réduit le potentiel d'ionisation des agrégats dopés comparativement à l'agrégat pur, donc réduit la stabilité des agrégats dopés lors du processus d'oxydation.

2.5.4 Réactivité chimique

Le potentiel chimique μ (l'opposé de l'électronégativité χ) caractérise, d'une part la capacité d'un système à fournir une densité électronique et d'autre part le transfert d'électrons entre éléments réactifs.

$$\mu = -\chi = -\frac{1}{2}(IP + EA) \quad (2.10)$$

Par ailleurs, la dureté chimique est définie comme étant la différence entre le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique :

$$\eta = \frac{1}{2}(IP - EA) \quad (2.11)$$

Cette grandeur donne également la mesure du gap fondamental homo-lumo. Une faible valeur de la dureté est associée à un faible gap, ce qui implique une grande réactivité chimique.

De plus, il est possible de définir la mollesse chimique σ comme étant l'inverse de η :

$$\sigma = 1/\eta \quad (2.12)$$

La figure 2.14, présente les résultats de calcul de l'électronégativité χ , de la dureté chimique η et de la mollesse chimique σ , des isomères les plus stables des agrégats étudiés. Nous avons remarqué que le dopage réduit l'électronégativité et la dureté chimique des agrégats dopés, comparés à l'agrégat pur, et inversement pour la mollesse chimique. Les résultats des trois grandeurs de l'agrégat Ag_6 sont, respectivement, 4.19, 2.81 eV et 0.36 eV^{-1} . La conclusion à tirer c'est que l'agrégat pur est moins réactif que les agrégats dopés.

2.5.5 Gap homo-lumo

Un autre paramètre aussi important, qui est l'équivalent du gap dans les matériaux massifs, est celui du gap homo-lumo. Il est défini par la différence d'énergie entre le plus haut niveau occupé (homo) et le plus bas niveau non occupé (lumo) du spectre des niveaux d'énergies. Il nous renseigne sur le degré de réactivité des structures avec les excitations du milieu extérieur. En effet plus il est grand, plus l'agrégat est moins réactif, alors qu'un petit gap suggère une transition

électronique facile ou plus probable. Les calculs dans ce travail sont faits avec prise en compte de la polarisation du spin. Nous obtenons donc trois gaps pour chaque cluster : un gap en spin majoritaire, un autre en spin minoritaire et un gap total. L'évolution des gaps des agrégats étudiés est illustré par la figure 2.15. D'après cette figure, nous remarquons que le gap de l'agrégat pur, qui est 2.17 eV, est plus élevé que ceux des agrégats dopés, ce qui montre qu'ils sont plus réactifs par rapport à l'agrégat pur. Nous constatons que les clusters dopés par Y, Mo, Tc, Ru, Rh et Pd possèdent les valeurs de gaps les plus importantes. Ce qui montre la stabilité relativement élevée de ces clusters, car il faut fournir une énergie importante pour extraire un électron de l'orbitale homo vers l'orbitale lumo, comparativement aux autres clusters. Les agrégats Ag_6Zr et Ag_6Nb possèdent les plus faibles valeurs de gaps, ce qui montre le caractère fortement métallique de ces derniers. Ils peuvent être alors de bons candidats pour les transitions électroniques. Ainsi, l'étude de leurs propriétés optiques sera très intéressante.

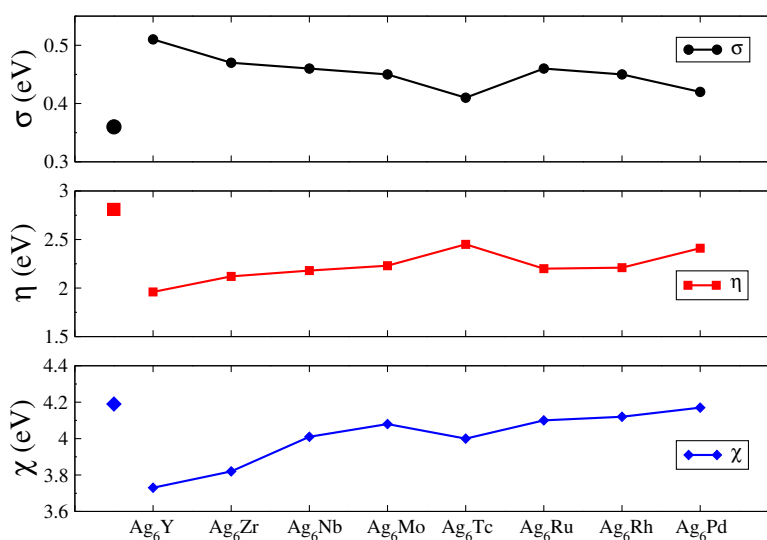


FIGURE 2.14 – *Electronégativité (χ), dureté chimique (η) et mollesse chimique (σ) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$. Les diamant, carré et cercle à part, représentent χ , η et σ de l'agrégat Ag_6 , respectivement.*

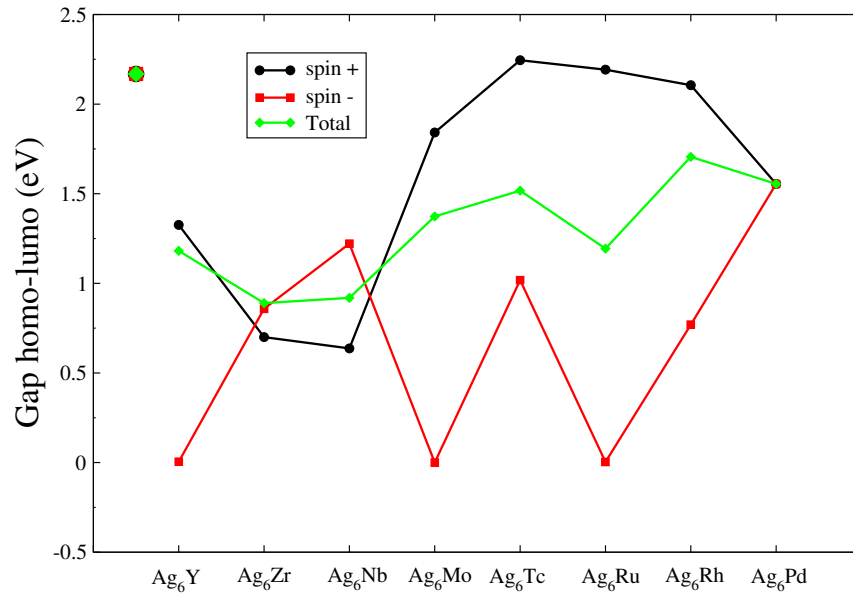


FIGURE 2.15 – Gap homo-lumo des électrons de spin majoritaire, de spin minoritaire et gap total des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$, respectivement. Les cercle, carré et diamant à part, représentent le gap +, gap – et gap total de l’agrégat Ag_6 , respectivement.

2.5.6 Propriétés magnétiques locales des impuretés 4d

Afin de comprendre le comportement magnétique des agrégats dopés, nous verrons dans ce paragraphe, l’impact du dopage par des atomes 4d sur le moment magnétique total des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , ainsi que le moment magnétique local de l’atome X substitué dans l’agrégat Ag_6 . Les résultats de cette étude sont portés sur la figure 2.16. Cette dernière montre que le Pd dans Ag_6 est non magnétique, similaire à la situation de l’agrégat pur. Toutes les autres impuretés induisent des moments magnétiques dans les agrégats dopés. Les moments magnétiques des ces derniers, dépendent fortement de ceux des atomes libres. Dans tous les cas étudiés, ils sont réduits par rapport à ceux des atomes libres, à l’exception de Ag_6Y et Ag_6Pd , où le moment magnétique est identique à celui de l’atome libre. Les moments magnétiques locaux des impuretés dépendent également de l’atome dopant. Ils sont réduits par rapport aux moments de ces derniers, pour les dopants Y, Zr, Nb et Mo et augmentés pour les dopants Tc, Ru et Rh. Par contre, le moment de l’impureté Pd coïncide avec celui de l’atome libre et celui de l’agrégat dopé par Pd. Ce qui peut être expliqué par le transfert de charge de l’atome dopant vers les atomes d’argent. Comme on pourrait s’y attendre, en raison de l’électronégativité des atomes d’argent, comparée à celle des atomes 4d (Y-Pd).

A travers son étude sur les agrégats Cu_{12}X dopés par des métaux de transition $\text{X} = 3d$ (Sc-Ni), $\text{X} = 4d$ (Y-Pd) et $\text{X} = \text{Ag, Q}$. Sum et al. [24], ont montré que l’interaction de l’orbitale Cu-p avec les orbitales X-spd joue un rôle crucial sur le moment magnétique local des impuretés avec une couche d plus qu’à moitié remplie, tel que Mn, Fe, Co, Ni, Tc, Ru et Rh. L’interaction de l’orbitale Cu-d avec les orbitales X-spd contribue au moment magnétique local des impuretés

avec une sous couche d moins qu'à moitié remplie, tel que Sc, Ti, V, Y, Zr et Nb.

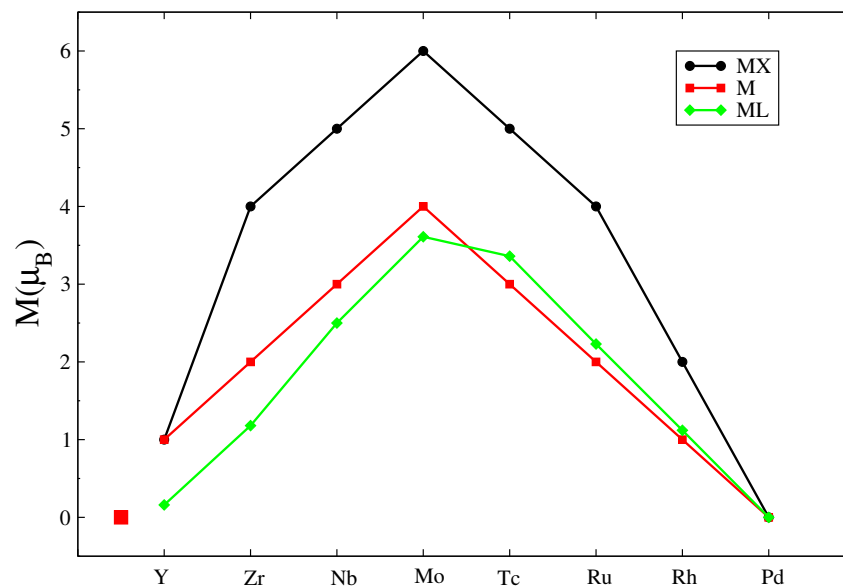


FIGURE 2.16 – Moment magnétique total des atomes de métaux de transition $4d$ à l'état libre (MX), moment magnétique total des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$ (M), ainsi que le moment magnétique local de l'atome X substitué dans l'agrégat Ag_6 (ML). Le carré à part, représente le moment magnétique total de l'agrégat Ag_6 .

Comme conclusion, nous pouvons dire qu'il existe des interactions très complexes, agissant dans les agrégats et qui affectent le magnétisme des impuretés, c'est l'interaction entre les orbitales pd de l'agrégat d'argent avec les orbitales spd de l'impureté.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables des agrégats d'argent purs et dopés par un seul atome de métaux de transition $4d$ (Y-Pd). Nous avons également étudié la variation de quelques propriétés électroniques et magnétiques de ces derniers, où nous avons marqué une influence approfondie sur les propriétés de l'agrégat hôte.

Conclusion générale

Nous avons effectué une étude *ab-initio*, en utilisant le code VASP, des propriétés magnétiques locales et structure électrique des impuretés $4d$ (Y-Pd) dans les agrégats Ag_6 . L'interprétation des résultats expérimentaux, existants déjà, et la prédiction de nouvelles propriétés, exige la connaissance approfondie de ces systèmes.

Afin de tester la validité de la méthode de calcul utilisée, nous avons mené une étude sur le dimère d'argent, concernant certaines propriétés électroniques. Nos résultats ont montré un bon accord avec les données expérimentales. Cet accord donnera plus de crédibilité aux structures géométriques optimisées des agrégats étudiés.

L'étude des propriétés structurales des agrégats purs Ag_6 et dopés Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$, montre que l'hexamère d'argent se stabilise dans une structure trigonale plane. Le dopage par un atome de métaux de transition $4d$, induit des modifications dans la structure et la symétrie de l'agrégat hôte. Les états fondamentaux des agrégats dopés sont, dans la plus part des cas, des structures planes, à l'exception du dopage par Zr et Nb, les structures optimisées, dans ces deux cas, sont à trois dimensions. Les atomes dopants sont, soit piégés au centre de l'agrégat Ag_6 , soit adsorbés en position pontée, de façon à former six liaisons avec les atomes d'argent.

L'adsorption des atomes $4d$ donne lieu à une augmentation des énergies de liaison des agrégats dopés, comparativement à celle de l'agrégat pur, indiquant ainsi que le dopage augmente la stabilité des agrégats dopés, avec une exception pour Ag_6Mo , ayant une énergie voisine de celle de l'agrégat pur.

A travers le calcul de l'affinité électronique et du potentiel d'ionisation, nous avons noté que le dopage augmente l'affinité électronique et réduit le potentiel d'ionisation, des agrégats dopés par rapport à l'agrégat pur. Donc, l'adsorption d'un atome $4d$, augmente la stabilité des agrégats mixtes lors du processus de réduction et la réduit au cours de l'oxydation.

Nous avons également étudié l'influence de l'atome dopant sur le gap homo-lumo de l'hexamère d'argent. Nous avons noté une réduction du gap des agrégats d'argent après le dopage. Les agrégats Ag_6Zr et Ag_6Nb présentent les plus petits gaps, ils sont donc moins stables, pour lesquels nous attendons à des propriétés optiques très intéressantes.

L'étude magnétique de ces agrégats, montre que le dopage modifie l'état magnétique et la distribution des moments magnétiques dans les agrégats dopés. Elle montre aussi une complexité des interactions agissant dans les agrégats, qui affectent le magnétisme des impuretés.

Entrant dans le cadre des perspectives. Nous projetons de compléter, dans un premier temps, le présent travail par l'étude de structure électronique dans le cadre du magnétisme non-colinéaire. Par ailleurs, comme les agrégats d'argent dopés par Zr et Nb, présentent de faibles valeurs de gaps homo-lumo, ils sont donc de bons candidats pour les transitions électroniques. Ainsi, l'étude des propriétés optiques de ces agrégats sera très intéressante. D'un autre côté, afin de mieux comprendre le comportement magnétique des impuretés $4d$ insérées dans l'agrégat Ag_6 , nous envisageons d'étudier en détail, les interactions entre les orbitales pd des atomes d'argent avec les orbitales spd des impuretés.

Travail Scientifique

Communication

*Propriétés magnétiques locales et structures électroniques des impuretés 4d dans les agrégats d'argent Yamina Cheballah, **Akila Sellam**. Présentation poster. 2^{ème} Séminaire international sur les sciences de la matière (physique et chimie), webinaire à travers Google Meet, 17 et 18 Septembre 2021.*

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik.* **79**, 361 (1926).
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [4] V. Z. Fock, *Phys. Rev.* **61**, 126 (1930).
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1928).
- [6] E. Z. Fermi, *Phys. Rev.* **48**, 73 (1928).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A.* **140**, 1133 (1965).
- [8] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- [9] J. Grotendorst, *Neumann Institute for Computing.* NIC series (2000).
- [10] P. E. Blöchl , *Phys. Rev. Lett.* **50**, 17953 (1994).
- [11] G. Kresse, and D. Joubert, *Phys. Rev. B.* **59**, 1758 (1999).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [13] E . Polok, Academic Press, New York (1971).
- [14] P.E . Blochl, *phy. Rev, B*, **50**, 17953, (1994).
- [15] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*,**59**, 1758, (1999).
- [16] F. Rabilloud, F. Spiegelmann and J. L. Heully, *The Journal of chemical physics*, **111(19)**,8925 (1999).
- [17] V. Beutel, H.-G. Krämer, G. L. Bhale, M. Kuhn, K. Weyers and W. Demtröder, *J. Chem. Phys.* **98**, 2699 (1993).
- [18] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold, New York. **4**, (1979).
- [19] J. Ho, K. M. Ervin, and C. Linberger, *J. Chem. Phys.* **93**, 6987 (1990).
- [20] D. Andrae, et al. *Theoret. Chim. Acta* **78**, 247 (1991).

-
- [21] J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **78**, 1627 (1983).
- [22] J. H. k.M Ervin, and C.Linberger. *J. Chem. Phys.*93, 6987(1990).
- [23] R. F. W. Bader, International series of Monographs on chemistry, **22**, Clarendon, oxford, (1990).
- [24] Q. Sun, X.G. Gong, Q.Q. Zheng, D.Y. Sun and G.H. Wang, *Phys. Rev.B* **54**, 10896 (2003).
- [25] S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R.E. Silverans and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 033401-1 (2003).
- [26] X. Hou, E. Janssens, P Lievens and M.T. Nguyen, *Chemical Physics.* **330**, 365 (2006).
- [27] V. A. Spasov, T. H. Lee, and K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **110**, 5208 (1999).

Résumé

Ce travail porte sur l'étude *ab-initio* des propriétés magnétiques locales et structure électronique des impuretés $4d$ (Y-Pd) dans les agrégats Ag_6 . Les calculs ont été effectués à l'aide du code VASP, qui met en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des pseudo-potentiels de type ondes planes augmentées ont été utilisés dans les calculs. L'énergie d'échange et de corrélation a été calculée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé, telle que paramétrée par Perdew, Burk et Ernzerhof. Afin de tester la méthode utilisée, nous avons effectué des calculs sur le dimère d'argent, concernant quelques propriétés électroniques. Nos résultats ont montré un bon accord avec les données expérimentales. Par la suite, nous avons optimisé, pour chaque type d'agrégat pur Ag_6 et dopés Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$, les structures neutres et chargées à l'état d'équilibre. A travers l'étude de l'effet du dopage par un atome de métaux de transition $4d$, sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'hexamère d'argent, nous montrons que le dopage mène à un changement radical de la structure de l'agrégat Ag_6 . Les résultats ont mis en évidence une augmentation de la stabilité des agrégats dopés comparativement à l'agrégat pur, à travers le calcul de l'énergie de liaison. Le même résultat a été trouvé par le calcul du gap homo-lumo. A partir de l'étude des propriétés magnétiques, nous avons noté une influence notable des impuretés $4d$ sur le moment magnétique total de l'agrégat dopé. Nous avons également noté que l'interaction entre les orbitales pd des atomes d'argent, avec les orbitales spd de l'impureté, affecte le magnétisme des impuretés $4d$.

Mots clés : agrégats ; calculs *ab-initio* ; DFT ; structure électronique ; argent ; métaux de transition $4d$; propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Abstract

This work is about the study of the local magnetic properties and electronic structure of impurities $4d$ (Y-Pd) in Ag_6 clusters. The calculations were performed using the VASP code that implements the density functional theory. Projector augmented wave pseudo-potentials were employed in the calculations. The exchange and correlation energy were treated within the generalised gradient approximation as parametrised by Perdew, Burk, and Ernzerhof. In order to test the used method, we performed calculations on silver dimer, concerning some electronic properties. Our results showed a good agreement with the experimental data. After that, we have optimized, for each type of pure Ag_6 and doped Ag_6X , $\text{X} = (\text{Y-Pd})$ cluster, neutral and charged structures at the equilibrium state. Through the study of the effect of doping with a $4d$ transition metal atom on electronic and magnetic properties of the silver hexamer, we show that the adsorption of a $4d$ atom leads to a radical change in the structure of the Ag_6 cluster. The results showed an increase in the stability of the doped clusters compared to the pure one, through the calculation of the binding energy. The same result was found through the calculation of the homo-lumo gap. From the study of the magnetic properties, we noted a notable influence of the $4d$ impurities on the total magnetic moment of the doped cluster. We also noted that the interaction between the pd orbitals of the silver atoms, with the spd orbitals of the impurity, affects the magnetism of the $4d$ impurities.

Key words : clusters ; *ab-initio* calculations ; DFT ; electronic structure ; silver ; transition metals $4d$; structural, electronic and magnetic properties.