

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 :

KHOUIDER Sid Ali

Thème

Stabilité structurale et propriétés électroniques et magnétiques de l'agrégat Ag_6 dopé par un atome de métaux de transition 3d (Sc-Ni)

Devant le jury d'examen composé de :

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

Soutenue publiquement le : 02/10/2021

*Je dédie ce travail
à mes parents
à mes frères
à mes soeurs*

KHOUIDER Sid Ali

Remerciements

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

Un merci spécial et sincère à ma promotrice Yamina CHEBALLAH, Maître de Conférences classe A, à l'Université de Tizi-Ouzou, qui a supervisé ce travail de recherche dont elle est initiatrice. Je la remercie pour son savoir, ses critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période du stage. Qu'elle trouve ici ma profonde reconnaissance.

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 de présider le Jury de ce mémoire.

Je remercie le Professeur Abdelhamid Ziane de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Finalement, j'adresse un grand merci à toute ma famille, mes parents, mes frères et mes soeurs pour leurs soutien inconditionnel et mes amis pour leurs encouragements.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	iii
Liste des tableaux	v
Introduction générale	1
1 Aperçu sur la méthode de calcul	3
1.1 Introduction	3
1.2 Équation de Shrödinger	3
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	4
1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	4
1.4.1 Equations de Khon et Sham	4
1.4.2 Approximation de la densité locale	5
1.4.3 Approximation du gradient généralisé	6
1.5 Code de calcul VASP	6
1.5.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	7
1.5.2 Approximation des pseudo-potentiels	7
1.5.3 Méthode PAW	8
1.6 Conclusion	8
2 Etude des agrégats Ag_6 et Ag_6X, $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$	9
2.1 Introduction	9
2.2 Paramètres de simulation	9
2.3 Etude préliminaire	11
2.4 Propriétés structurales des agrégats Ag_6	12
2.5 Propriétés structurales des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$	14
2.5.1 Etats neutres	14
2.5.2 Etats chargés	15
2.6 Stabilité, propriétés électroniques et magnétiques	21
2.6.1 Energie de liaison	21
2.6.2 Affinité électronique (EA) : AEA, VDE et VAE	22
2.6.3 Potentiel d'ionisation (IP) : AIP et VIP	23
2.6.4 Réactivité chimique	25
2.6.5 Gap homo-lumo	26
2.6.6 Magnétisme local des impuretés 3d	26
2.7 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 AgX, $X = (Sc-Ni)$.</i>	10
2.2	<i>Variation de l'énergie totale (E_0) en fonction de la dimension de la boîte dans le cas de l'agrégat Ag_7.</i>	10
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 (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>	13
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, $X = (Sc, Ti, V, Cr)$.</i>	16
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, $X = (Mn, Fe, Co, Ni)$.</i>	17
2.7	<i>Moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des agrégats Ag_6X, $X = (Sc-Ni)$, dans l'état anionique.</i>	19
2.8	<i>Moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des agrégats Ag_6X, $X = (Sc-Ni)$, dans l'état cationique.</i>	19
2.9	<i>Variation des distances moyennes $Ag-Ag$ dans les agrégats Ag_6X, $X = (Sc-Ni)$. 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, $X = (Sc-Ni)$.</i>	20
2.11	<i>Energie de liaison par atome (E_L) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X, $X = (Sc-Ni)$, respectivement. Le cercle à part, représente l'énergie de liaison de l'agrégat Ag_6.</i>	21
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, $X = (Sc-Ni)$, 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, $X = (Sc-Ni)$, 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, $X = (Sc-Ni)$. Les diamant, carré et cercle à part, représentent χ, η et σ de l'agrégat Ag_6, respectivement.</i>	25
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, $X = (Sc-Ni)$, 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 des atomes de métaux de transition 3d à l'état libre (MX), moment magnétique total des agrégats Ag_6X, $X = (Sc-Ni)$ (M) et moment magnétique local des impuretés 3d insérées dans 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), énergie de détachement verticale (VDE), affinité électronique (EA) et potentiel d'ionisation (IP) du dimère Ag_2. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) et théoriques (The.) disponibles sont indiquées.</i>	11
-----	--	----

Introduction générale

Parallèlement au progrès des techniques expérimentales, les méthodes théoriques, grâce au développement des outils informatiques, ont connu un essor considérable ces dernières années. Les techniques expérimentales permettent la synthèse de nanomatériaux dans des structures cristallines inexistantes à l'état naturel. Leur caractérisation très précise, à l'état de dimension réduite, a mis en évidence des propriétés structurales, magnétiques et optiques surprenantes, différentes de celles des atomes isolés et de l'état massif. D'un autre côté, il est devenu possible d'étudier, avec une grande précision, les différentes propriétés physiques des nanomatériaux, grâce aux méthodes de simulations numériques puissantes dites *ab-initio*. Ce qui stimule les théoriciens à simuler de nouvelles structures, non élaborées, et de prédire leurs propriétés physiques. Cela permettra également d'étudier des propriétés difficilement accessibles à l'expérience.

Les agrégats sont définis comme étant un ensemble d'atomes, d'ions ou de molécules, en interactions. Le nombre de constituants peut varier de trois à quelques milliers d'atomes. Les agrégats peuvent être libres ou adsorbés sur une surfaces. Les agrégats libres sont des agrégats non confinés dans une matrice, constituant un modèle idéal afin d'étudier les propriétés physico-chimiques intrinsèques. L'enjeu fondamental est la compréhension de l'évolution de ces dernières, dans les agrégats en fonction de leur taille et de leur composition. Un certain nombre d'informations comme la stabilité, réactivité, magnétisme, ...etc., nous aident à comprendre les interactions fondamentales régissant le comportement des atomes à l'échelle de l'agrégat. Grâce à leur taille finie et leur structure particulière, les agrégats possèdent des propriétés spécifiques, qui sont à la base d'un attrait considérable pour des applications industrielles. Ces dernières n'ont pas encore été entièrement réalisées, mais certaines des idées actuelles incluent la catalyse, le stockage magnétique à haute densité, l'opto-électronique, les capteurs biologiques...etc.

Expérimentalement, 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 à eux seuls une part importante de la physique des agrégats, et possèdent une variété de structures impressionnantes et des propriétés électroniques remarquables. De nombreuses propriétés (géométries, énergie de liaison, ...etc.) des agrégats ne sont pas souvent accessibles à l'expérience. Comme la connaissance approfondie, à l'échelle nanométrique, des propriétés des agrégats s'impose, les modèles théoriques seront alors très utiles pour la prédiction de ces propriétés et pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'aspect théorique, de l'impact du dopage de l'hexamère d'argent par un atome de métaux de transition $3d$ (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni), sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Ce qui consiste, tout d'abord,

à optimiser les structures géométriques les plus stables des agrégats étudiés, aux états neutre et chargés, puis d'en tirer les principales tendances à travers la comparaison des différentes propriétés, entre les agrégats pur et dopés. Notre étude s'est focalisée sur le magnétisme des agrégats dopés, ainsi que le magnétisme local des impuretés $3d$ dans l'agrégat Ag_6 . Notre choix repose sur le fait que les agrégats d'argent appartiennent à la catégorie des matériaux largement utilisés en catalyse et dans divers domaines de l'industrie, notamment l'opto-électronique. Ceci, grâce aux propriétés électroniques, telles que les affinités électroniques et les potentiels d'ionisation de leurs ions, qui présentent un intérêt particulier. Les agrégats binaires à base d'atomes de métaux de transition peuvent servir à la fabrication de nanoparticules, pouvant être utilisées dans des systèmes de mémorisation.

Les calculs sont effectués à l'aide du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Il 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 MAMMARI de Tizi-Ouzou qui travaille, entre autre, sur l'étude des propriétés électroniques, optiques et structurales des matériaux artificiels nanostructurés d'intérêt technologique.

Notre étude est organisée comme suit : le premier chapitre comprend un développement succinct de la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est actuellement une des méthodes les plus utilisées dans les calculs théoriques de structure électronique. La mise en œuvre est faite à l'aide du code VASP, pour lequel nous avons fait une description générale. Le deuxième chapitre est scindé en deux parties principales. La première consiste en une étude préliminaire permettant la validation de l'approche théorique utilisée, à travers la comparaison des résultats de nos calculs, de quelques propriétés électroniques du dimère d'argent, avec les résultats expérimentaux et données théoriques disponibles dans la littérature. Suivie des principaux résultats de l'étude des propriétés structurales des agrégats Ag_6 et Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$, neutre et chargés, à l'état libre. La deuxième partie sera consacrée, à l'étude de la stabilité de ces nanoparticules, à travers le calcul de certaines propriétés électroniques et magnétiques, ainsi que l'effet du dopage par un atome $3d$ sur les différentes propriétés de l'hexamère d'argent. Les conclusions ainsi que les perspectives de ce travail seront présentées à la fin du manuscrit.

Chapitre 1

Aperçu sur la méthode de calcul

1.1 Introduction

L'introduction de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), développée en 1964-1965 par Hohenberg, Kohn et Sham, présente une réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. La DFT est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière, entre autres, atomes et molécules, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

Afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'agrégat Ag_6 ainsi que les agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$, nous avons utilisé le code de calcul VASP, développé en 1991 à l'institut de Physique Théorique de Vienne.

Dans ce qui suit, nous allons rapporter les principaux points sur lesquels repose le code VASP, fondé sur une formulation de la DFT, dans laquelle la fonctionnelle d'échange et de corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques.

1.2 Équation de Shrödinger

Les méthodes de la chimie quantique fondées sur les principes de la mécanique quantique, visent à déterminer la fonction d'onde de système polyélectronique, en résolvant l'équation de Shrödinger correspondante. On cherche à modéliser un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction. On sait que tout états stationnaire d'un système quantique est décrit par une fonction d'onde ψ , qui est fonction propre de l'équation de Shrödinger indépendante du temps [1] :

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

où H est l'hamiltonien du système :

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

r et R représentent, respectivement, les positions des électrons et des noyaux.

avec :

- T_n : énergie cinétique des noyaux ;
- T_e : énergie cinétique des électrons ;
- V_{ee} : énergie potentielle répulsive entre électrons ;
- V_{en} : énergie potentielle attractive entre électrons et noyaux ;
- V_{nn} : énergie potentielle répulsive entre noyaux.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Dans le but de simplifier sa résolution, plusieurs approximations étaient introduites.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans le cadre de cette approximation [2], on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On définit alors l'hamiltonien du système :

$$H = H_e + H_N \quad (1.3)$$

où H_e et H_N désignent les hamiltoniens électronique et nucléaire, respectivement. Le problème consiste alors à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\psi(\vec{r}) = \left[-\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.4)$$

Cette approximation réduit le problème à plusieurs corps. Cependant, les électrons ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres, car il existe de fortes interactions entre eux. A cause de ces interactions, la résolution analytique de cette équation est toujours très difficile. Pour contourner ces problèmes, plusieurs approximations sont données.

1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [3-5], selon lequel toute propriété électronique d'un système peut être calculée à partir de sa densité électronique. Hohenberg et Kohn, en 1964 [6], ont repris cette théorie et démontré qu'il existe une correspondance entre l'énergie d'un système et sa densité électronique, ont établi le principe variationnel pour l'énergie, en montrant que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système à l'état fondamental, est celle qui minimise l'énergie calculée grâce à cette même fonctionnelle. En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quelque soit le système, Kohn et Sham [7], en 1965, ont eu l'idée de considérer un système fictif d'électrons sans interaction, où le potentiel extérieur est remplacé par un potentiel effectif. Cette approximation réduit le problème de N électrons à des équations mono-électroniques.

1.4.1 Equations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham représentent une transformation du système de plusieurs corps en un système d'électrons indépendants, se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} dû aux autres

électrons. Le problème revient alors à résoudre l'équation de Shrödinger pour une particule évoluant dans le champ effectif d'une manière auto-cohérente. Cette dernière, à résoudre dans le cadre de l'approche de Khon et Sham, a la forme suivante :

$$H_{ks}\psi(\vec{r}) = [\Delta + V_{eff}(\vec{r})]\psi(r) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.5)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (1.6)$$

où $V_{ext}(\vec{r})$: potentiel externe ;

$V_H(\vec{r})$: potentiel de Hartree ;

$V_{xc}(\vec{r}) = \delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r})$: potentiel d'échange et de corrélation des électrons.

Khon et Sham ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (1.7)$$

où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissants, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree, sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Shrödinger s'écrit alors :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})]\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.8)$$

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend de la précision de l'énergie d'échange et de corrélation, dont l'expression analytique est inconnue. Plusieurs approximations sont proposées, en particulier l'approximation de la densité locale et l'approximation du gradient généralisé.

1.4.2 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale LDA (Local density Approximation), à été introduite par Khon et Sham. Elle repose sur l'hypothèse que la densité électronique d'un système peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.9)$$

où E_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation (par électron) d'un gaz d'électrons est égale à l'énergie d'échange et de corrélation (par électron) d'un gaz homogène d'électrons de même densité ρ , tandis que $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ est la contribution de l'énergie dans un gaz homogène (par électron). Elle peut être considérée comme la somme de la contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (1.10)$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale, en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle. On parle alors de l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation). Cette formulation proposée par Khon et Sham, consiste à réintroduire la variable de spin pour en tenir compte dans l'échange et corrélation, dans le système avec électrons non appariés. La fonctionnelle d'échange et corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (1.11)$$

où $\rho \uparrow(\vec{r})$ et $\rho \downarrow(\vec{r})$, sont respectivement, la densité électronique des électrons de spin majoritaire (spin up) et de spin minoritaire (spin down).

Ce type de fonctionnelle ne marche pas bien pour les systèmes dont la densité électronique varie brusquement. Il est donc nécessaire de rendre plus précise la description de l'énergie d'échange et de corrélation, afin de pouvoir représenter correctement le système.

1.4.3 Approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) [8], apporte une amélioration par rapport à la LDA. Le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.12)$$

où la forme prise par ϵ_{xc} (qui représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme), varie énormément selon la fonctionnelle utilisée. Des données expérimentales peuvent également être utilisées pour optimiser la forme de la partie corrélation. Parmi les exemples de fonctionnelles les plus utilisées, on peut citer la fonctionnelles de Perdew-Berke-Ernzerhof (PBE) [9]. L'approximation GGA-PBE permet d'obtenir de meilleurs résultats pour les métaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [10, 11].

Une résolution basée directement sur tous les états de la fonction d'onde n'est pas envisageable numériquement. Pour contourner cet obstacle, on utilise la notion de pseudo-potential (PP), qui est basée sur le fait qu'une grande partie des propriétés physico-chimiques des matériaux, dépendent du comportement des seuls électrons de valence. L'approche par pseudo-potential PP utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de PP. Cette méthode est extrêmement précise et rapide (faisant abstraction aux électrons de cœur) pour la modélisation des matériaux. Plusieurs méthodes ont été construites dans ce cadre, telle que CASTEP [12], SIESTA [13], ABINIT [14], et la méthode VASP [15] utilisée dans ce mémoire.

1.5 Code de calcul VASP

Parmi les codes les plus utilisés dans les simulations électroniques, le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [16]. En ce qui nous concerne, nous l'avons utilisé afin d'optimiser les géométries des agrégats étudiés, de rechercher leurs stabilités relatives et de déterminer leurs propriétés électroniques et magnétiques. Ce code permet une optimisation des structures par dynamique moléculaire. Il utilise des bases de fonction d'onde pour les électrons de valence et des pseudo-potentiels de type PAW. Les problèmes d'échange et de corrélation, entre les électrons, sont traités dans l'approximation de gradient généralisé.

Le choix des fonctions de base est une étape critique dans les calculs de structures électroniques. Les ondes planes s'avèrent être un choix judicieux. Elle sont spécialement appropriées pour les systèmes périodiques et leurs transformées de Fourier fournissent une dérivation simple du théorème de Bloch.

1.5.1 Théorème de Bloch et bases d'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 de systèmes périodiques, tels que les solides, car leur construction satisfait au théorème de Bloch [17], qui dit que chaque fonction d'onde électronique d'un réseau cristallin, s'écrit sous la forme d'un produit d'une fonction périodique f_{ki} de même période que celle du cristal et d'un terme de phase $e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})}$. On peut donc écrire la fonction d'onde du système périodique comme suit :

$$\psi_{ki}(\vec{r}) = f_{ki}(\vec{r})e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad (1.13)$$

où k est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique.

Pour déterminer f_{ki} il est recommandé de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$f_{ki}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_{ki} \cdot \vec{G} e^{(i\vec{G}\cdot\vec{r})} \quad (1.14)$$

où a_{ki} et \vec{G} représentent, respectivement, les coefficients de Fourier et le vecteur de réseau réciproque. On peut écrire chaque fonction d'onde électronique comme suit :

$$\psi_{ki}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_{ki} \cdot \vec{G} e^{(i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r})} \quad (1.15)$$

En pratique, on introduit une énergie de coupure notée E_{cut} , qui représente l'énergie cinétique maximale prise en compte dans les calculs. Seuls les ondes qui vérifient l'équation suivante sont retenues :

$$\frac{1}{2}|k + G|^2 < E_{cut} \quad (1.16)$$

Dans ces conditions, les fonctions d'ondes sont calculées en un nombre fini de points k de la ZB et les fonctions d'ondes sont développées sur une base finie d'onde planes. Dans le cas d'un système fini, on peut se limiter au point de haute symétrie $\Gamma(k = 0)$.

Les bases d'ondes planes sont associées à l'utilisation de pseudo-potentiels, pour éviter le calcul précis des fonction d'onde, près de cœur des noyaux, endroit où elle varie fortement.

1.5.2 Approximation des pseudo-potentiels

L'approximation des pseudo-potentiels se base sur l'hypothèse que la chimie et la physique d'un système, sont régies par les électrons de valence. Les électrons de cœur pouvant être considérés comme gelés. C'est l'approximation du cœur gelé [18]. Ainsi nous n'avons pas besoin de traiter explicitement ces derniers dans un calcul. Ils peuvent être modélisés par un potentiel effectif, résultant de leur existence, dans lequel baignent les électrons de valence. C'est ce potentiel effectif qui est appelé pseudo-potentiel et, qui vise à reproduire l'interaction entre les électrons de cœur et les électrons de valence, sans inclure le traitement explicite des électrons de cœur dans le calcul.

Plusieurs types de pseudo-potentiels ont été proposés, la plus optimal pour notre travail est la méthode PAW, que nous décrirons ci-après.

1.5.3 Méthode PAW

La méthode PAW (Projector Augmented Wave) proposée en 1994 par Peter Blöchl [19], est basée sur la transformation des fonctions d'onde des électrons de valence à des fonctions lissées. Elle consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre, un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront pour décrire les états de valence de manière satisfaisante.

Il est important de signaler que la fonction d'onde des états de cœur, dans l'approche PAW, est exprimée de la manière suivante :

$$|\psi_c\rangle = |\psi_c^{PS}\rangle + |\phi_c\rangle - |\phi_c^{PS}\rangle \quad (1.17)$$

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 de cœur et la pseudo-fonction d'onde partielle des états de cœur.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé l'aspect théorique de la méthode de calcul utilisée dans notre travail, basée sur la Théorie de Fonctionnelle de la Densité, implémentée dans le code VASP. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations. Certaines de ces approximations sont contrôlables durant les calculs, comme par exemples le choix de la taille de la base des fonctions d'ondes (énergie de coupure), le choix de la taille de la super-cellule (boite élémentaire utilisée pour le calcul), ainsi que le type de pseudo-potentiel à utiliser.

Dans le prochain chapitre, nous étudierons l'effet du dopage par un atome de métaux de transition 3d (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'hexamère d'argent.

Chapitre 2

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

2.1 Introduction

Nous allons nous intéresser, dans ce chapitre, à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats d'argent dopés par des atomes de métaux de transition $3d$. Nous étudierons, tout d'abord, les agrégats Ag_6 . Cela permet d'extraire les principales tendances, qui peuvent changer en fonction de l'atome dopant, tout en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

2.2 Paramètres de simulation

Nous commencerons le travail par la précision et la justification du choix des principaux paramètres utilisés dans nos calculs, concernant, aussi bien les agrégats purs Ag_6 , que ceux des agrégats dopés Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$.

Nous avons effectué des calculs de structure électronique, dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code VASP. Ce code utilise des bases de fonctions d'ondes planes pour la description des électrons de valence et des pseudo-potentiels de type PAW. Les effets d'échange et de corrélation électroniques sont traités dans l'approximation GGA, en utilisant la fonctionnelle PBE.

L'énergie de coupure de la base d'ondes planes est de 450 eV. Des énergies de coupure plus grandes ne modifient pas les résultats. La figure 2.1 représente l'évolution de l'énergie totale des dimères Ag_2 et AgX , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$, en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes. D'après cette figure, une énergie de 200 eV est largement suffisante pour le calcul des propriétés structurales et électroniques des agrégats d'argent purs et dopés. Nous avons choisi 450 eV afin d'éviter l'influence de la base sur la variation des distances inter-atomiques des clusters.

Les agrégats ont été placés dans des super-cellules cubiques de côté 15 Å, suffisamment grande, pour que l'interaction entre l'agrégat et ses images, dans les cellules voisines, soit négligeable. Comme nous pouvons le constater par la figure 2.2, représentant l'évolution de l'énergie totale en fonction de la dimension de la boîte dans le cas d'un agrégat Ag_7 .

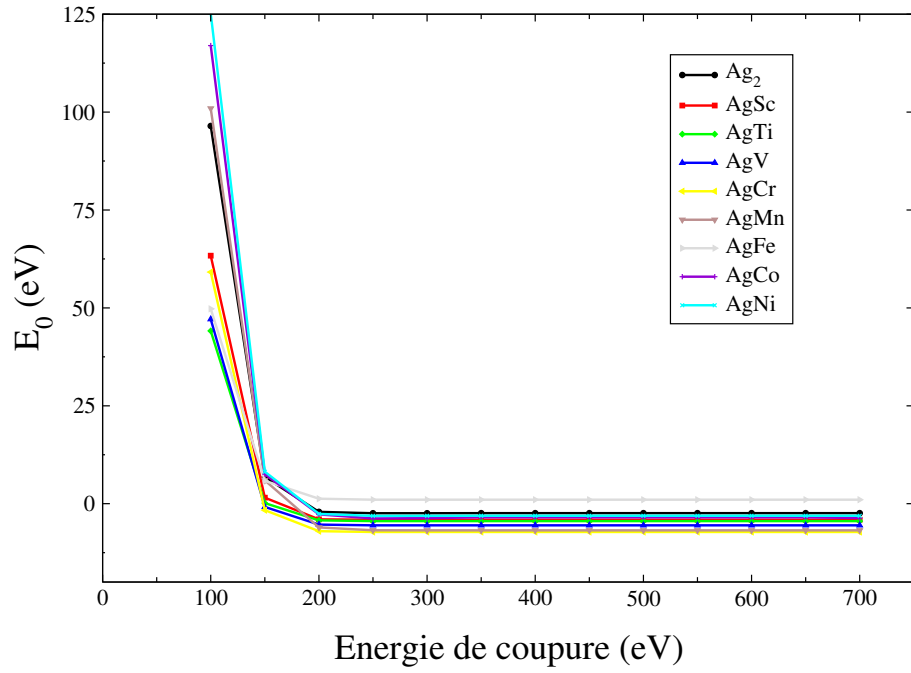


FIGURE 2.1 – Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes des dimères Ag_2 et AgX , $X = (Sc-Ni)$.

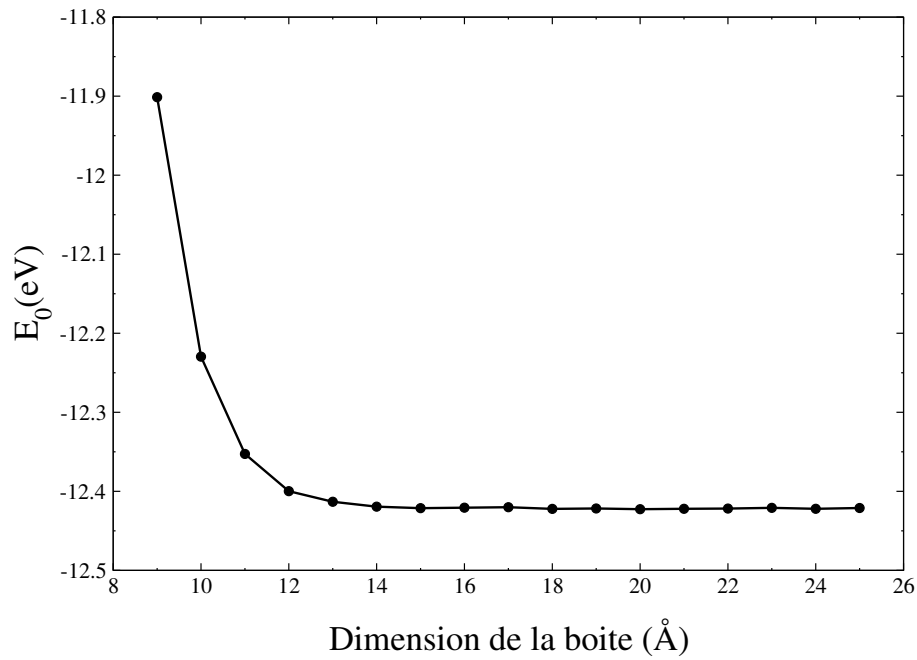


FIGURE 2.2 – Variation de l'énergie totale (E_0) en fonction de la dimension de la boîte dans le cas de l'agrégat Ag_7 .

Les calculs sont effectués au seul point 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-atomique est de 10^{-3} eV/Å. En choisissant divers configurations initiales et en utilisant la méthode du gradient conjugué [20], les structures de plus basse énergie ont été obtenues.

Le choix du code VASP repose sur la possibilité de travailler en utilisant des ondes planes avec des pseudo-potentiels PAW, qui sont efficaces pour l'étude des métaux de transition. La méthode PAW est particulièrement bonne pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides et pour les systèmes magnétiques [19, 21].

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, $4s^23d^1$ pour le scandium, $3d^34s^1$ pour le titane, $3d^44s^1$ pour le vanadium, $3d^54s^1$ pour le chrome, $3d^64s^1$ pour le manganèse, $3d^74s^1$ pour le fer, $3d^84s^1$ pour le cobalt et $3d^94s^1$ pour le nickel. 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 $3s$ et $3p$ dans la couche de valence du scandium, et les états $3p$ dans la couche de valence du vanadium.

2.3 Etude préliminaire

Afin de tester la précision de l'approche théorique utilisée, nous avons comparé nos résultats de calculs du dimère d'argent, aux données théoriques et expérimentales disponibles. Nous avons noté un bon accord entre nos résultats et les données expérimentales, comparativement aux résultats d'autres méthodes de calculs (table 2.1). Le petit écart est dû aux différentes approximations introduites dans notre méthode.

Dimère	d (Å)	f_ν (cm^{-1})	VDE (eV)	EA (eV)	IP (eV)
Ag_2	2.58 (1.98 %)	192.8 (0.21 %)	1.10 (2.91 %)	1.06 (3.11 %)	7.87 (4.10 %)
Exp.	2.53 ^a	192.4 ^c	1.06 ^d	1.03 ^e	7.56 ^e
The.	2.73 ^b (7.90 %)	199.9 ^b (3.90 %)	-	0.86 ^f (16.50 %)	7.11 ^f (5.95 %)

^a Ref.[22], ^b Ref.[23], ^c Ref.[24], ^d Ref.[25], ^e Ref.[26], ^f Ref.[27],

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

En conclusion, le bon accord entre nos résultats et l'expérience, concernant certaines propriétés électroniques du dimère d'argent, nous permet de valider notre méthode de calcul et de donner plus de crédit aux structures géométriques optimisées des agrégats d'argent purs et dopés par des atomes $3d$.

La connaissance des propriétés électroniques et magnétiques des agrégats libres, revient à déterminer leurs structures à l'état d'équilibre, présentant la plus basse énergie. C'est ce que nous verrons par la suite, à travers l'étude des propriétés structurales des agrégats Ag_6 et Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$.

2.4 Propriétés structurales des agrégats Ag_6

La détermination des structures à l'état d'équilibre, consiste une étape fondamentale dans l'étude des agrégats. En effet, les propriétés électroniques et magnétiques sont reliées à la distribution géométrique des atomes, dans laquelle est répartie la densité électronique. Les structures des agrégats Ag_6 sont obtenues à partir de la littératures ou construites intuitivement. Les géométries de départ sont relaxées dans les conditions citées auparavant.

Nous présentons dans cette partie, les structures optimisées de l'agrégat Ag_6 , à l'état neutre, en précisant les caractéristiques structurales des trois premiers isomères (figure 2.3). Nous donnerons les énergies relatives à l'état fondamental, les groupes ponctuels de symétries, 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 [28]. Les configurations géométriques de départ sont d'abord relaxées avec différentes symétries des groupes ponctuels et sans fixation du spin total. Les structures obtenues, sont ensuite injectées comme nouvelles solutions de départ, avec différents états de spin possibles. Nous donnerons également les structures des états chargés anion et cation (figure 2.4). Il est important de signaler qu'à fin de trouver les structures chargées, nous avons tenu compte des corrections dipolaires dans le calcul des énergies.

Agrégats $\text{Ag}_6^{0/-/+}$: les agrégats d'argent ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales [22–26, 29–32]. Un désaccord a été noté concernant la géométrie de l'état fondamental de l'agrégat Ag_6 neutre à l'état libre. Deux études théoriques [29, 30], montrent que l'état fondamental de Ag_6 est une pyramide pentagonale, alors que d'autres [31, 32] trouvent que la structure trigonale plane est plus stable. Nos résultats, présentés par la figure 2.3, sont similaires au deuxième cas. Nous avons trouvé que l'état fondamental de l'hexamère d'argent est un trigonale plan, de symétrie C_{3h} , non-magnétique. La distance inter-atomique moyenne Ag-Ag est 2.73 Å. La structure pyramide pentagonale, d'après nos résultats, est le premier isomère, ayant une énergie de 0.22 eV par rapport à l'état d'équilibre, de symétrie C_{5v} , également non polarisé en spin. Le deuxième isomère est à 0.27 eV par rapport à l'état fondamental, de symétrie C_{2v} , également non-magnétique.

Des structures similaires à celle de l'état neutre ont été trouvées dans les états anionique et cationique. Ces deux dernières, sont illustrées par la figure 2.4. Elles sont de symétries C_{3h} et de moment magnétique $1 \mu_B$. La longueur de liaison moyenne Ag-Ag est 2.75 Å, dans le cas des états chargés, légèrement supérieure par rapport à celle de l'état neutre.

En résumé, l'état fondamental de l'hexamère d'argent est une structure à 2 dimensions. La structure à 3 dimensions est instable. Nous avons noté une croissance en trimère des agrégats Ag_6 , aussi bien dans les états neutre que chargés. Nous avons aussi noté une augmentation de la distance inter-atomique moyenne Ag-Ag dans les agrégats chargés, comparativement à l'état neutre.

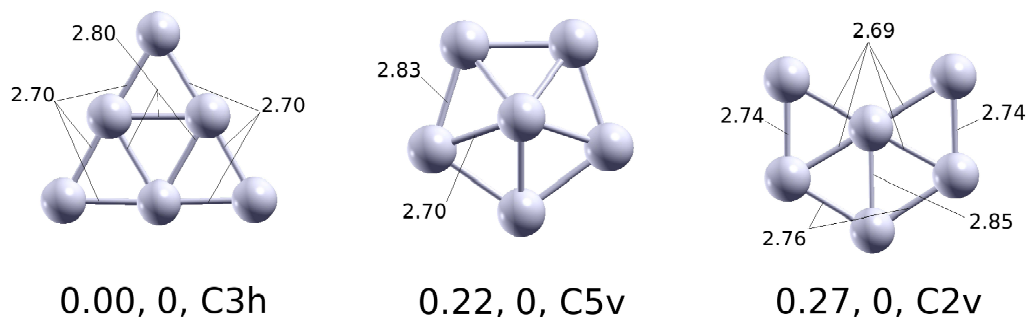


FIGURE 2.3 – Énergie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat Ag_6 .

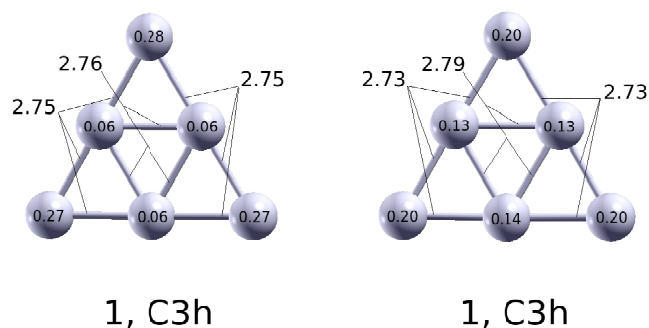


FIGURE 2.4 – Moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des agrégats Ag_6 , dans les états anionique et cationique, respectivement.

Contrairement à la disponibilité des informations sur les propriétés structurales et électroniques des agrégats d'argent purs, pour une large gamme de taille des agrégats, il y a relativement peu d'informations sur les structures et liaisons des agrégats d'argent dopés par des atomes de métaux de transition. Dans ce contexte, la prédiction des structures et des propriétés physiques des agrégats d'argent dopés, est un sujet intéressant et devrait fournir des informations utiles pour de futures investigations expérimentales. Des études sur les agrégats de métaux Or et Ag dopés par des métaux de transition, 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 [33, 34]. D'autre part, des études sur les agrégats Cu_{12}R dopés par des métaux de transition $\text{R} = (\text{Sc-Ni}, \text{Y-Pd et Ag})$ ont fourni des informations sur le moment magnétique local des impuretés dû à l'interaction entre les orbitales $\text{Cu-}pd$ avec les orbitales $\text{R-}spd$ [35].

2.5 Propriétés structurales des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés structurales des agrégats Ag_6 dopés par un seul atome de métaux de transition $3d$ (Sc-Ni). La recherche des configurations les plus stables est faite en considérant l'adsorption de l'atome dopant sur les différents sites possibles de l'hexamère d'argent. Nous allons nous limiter à la présentation des trois premiers isomères de chaque agrégat. Ces géométries sont relaxées en utilisant la même procédure que celle détaillée précédemment. Les géométries optimisées des agrégats mixtes, à l'état neutre, sont regroupées sur la figure 2.5, pour les dopants Sc, Ti, V, Cr et sur la figure 2.6, pour les dopants Mn, Fe, Co, Ni.

2.5.1 Etats neutres

Agrégat Ag_6Sc : cet agrégat a été trouvé plus stable dans la structure hexagonale plane de symétrie C_{6h} , avec un moment magnétique total $1 \mu_B$. Chaque atome de cet agrégat établit des liaisons équivalentes avec ses voisins. Le premier isomère est de symétrie C_2 , portant un moment magnétique $1 \mu_B$, il est à 0.12 eV par rapport à l'état fondamental. Les liaisons sont in-équivalentes et plus élargies que celles de l'isomère précédent. Le deuxième isomère ayant le même moment magnétique que les isomères précédents, est à 0.16 eV par rapport à la structure hexagonale.

Agrégat Ag_6Ti : la structure la plus stable trouvée pour cet agrégat est un tétraèdre tri-chapeauté de symétrie C_3 , elle porte un moment magnétique total $2 \mu_B$. Les deux isomères qui succèdent sont de symétries C_2 et C_{5v} , de moments magnétiques égaux à $2 \mu_B$, à des énergies relatives 0.11 eV et 0.21 eV, respectivement.

Agrégat Ag_6V : la configuration atomique la plus stable est sous forme d'un tri-prisme de symétrie C_2 et de moment magnétique $3 \mu_B$. Le premier isomère est de symétrie C_{6h} , il est à 0.01 eV par rapport à l'état fondamental. Son moment magnétique est $4 \mu_B$. Le deuxième isomère est de symétrie C_{5v} , porte un moment magnétique $5 \mu_B$. Il est à 0.07 eV par rapport à l'état d'équilibre.

Agrégat Ag_6Cr : la structure la plus stable de cet agrégat est une bi-pyramide pentagonale de symétrie C_{5v} , porte un moment magnétique total $6 \mu_B$. Le premier isomère est de symétrie C_{6h} , dont l'énergie relative à celle de l'état de base est 0.05 eV, porte un moment magnétique $4 \mu_B$. Le deuxième isomère, d'énergie relative 0.15 eV et de symétrie C_3 , porte le même moment que l'état fondamental.

Agrégat Ag_6Mn : pour cet agrégat, nos calculs ont convergé vers une structure tétraédrale tri-chapeauté de symétrie C_3 et de moment magnétique $5 \mu_B$. Le premier isomère est à seulement 0.01 eV de l'état fondamental, ayant le même moment magnétique que ce dernier. La structure géométrique du second isomère est hexagonale plane, de symétrie C_{6h} , de moment magnétique total $3 \mu_B$, avec seulement 0.06 eV comparativement à l'état fondamental.

Agrégat Ag_6Fe : la structure la plus stable correspond à une bi-pyramide à base pentagonale, de symétrie C_5 , de moment magnétique $4 \mu_B$. Le premier isomère est à 0.11 eV par rapport à l'état fondamental. Cet isomère est de symétrie C_3 et possède un moment magnétique $4 \mu_B$. Le deuxième

isomère présente une symétrie C_2 , une énergie relative 0.26 eV et un moment magnétique identique à celui des deux premiers isomères.

Agrégat Ag_6Co : l'arrangement atomique de plus basse énergie de cet agrégat ressemble à celle de l'état fondamental de l'agrégat Ag_6Sc , possède un moment magnétique $1 \mu_B$ identique à celui trouvé pour ce dernier. Les deux autres structures les moins stables sont de symétries C_{5v} et C_3 , respectivement, formant un état dégénéré, et portant un moment magnétique $3 \mu_B$.

Agrégat Ag_6Ni : cet agrégat à été trouvé plus stable dans une structure géométrique de type bi-pyramide pentagonale de symétrie C_{5v} . Le premier isomère est un hexagone plan de symétrie C_1 . Il est à une énergie de 0.11 eV par rapport à l'état de base. Le second isomère consiste en un tétraèdre tri-chapeauté, de symétrie C_3 , avec une différence d'énergie 0.34 eV par rapport à l'état fondamental. Les trois isomères de cet agrégats sont non-magnétiques.

Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats de l'étude des propriétés structurales des agrégats dopés, dans leurs états chargés. Ces derniers sont considérés afin d'étudier l'évolution des propriétés électroniques, notamment le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique.

2.5.2 Etats chargés

Les structures géométriques les plus stables, des agrégats Ag_6X^- et Ag_6X^+ , sont portées sur les figures 2.7 et 2.8, respectivement. Chaque structure est caractérisée par le moment magnétique total et le groupe ponctuel de symétrie.

Agrégat $\text{Ag}_6\text{Sc}^{-/+}$: l'arrangement atomique de plus basse énergie des agrégats $\text{Ag}_6\text{Sc}^{-/+}$ est un prisme à base carrée chapeauté par deux atomes, de symétries respectives C_s et C_1 . Nous avons noté l'absence du magnétisme pour ces deux états.

Agrégat $\text{Ag}_6\text{Ti}^{-/+}$: les structures les plus stables anionique et cationique de l'agrégat Ag_6Ti , sont de la même forme et de même symétries que celle du neutre. C'est un tétraèdre tri-chapeauté de symétrie C_3 . Elles portent des moments magnétiques $3 \mu_B$, augmenté de $1 \mu_B$ par rapport à celui de neutre.

Agrégat $\text{Ag}_6\text{V}^{-/+}$: les structures chargées de plus basses énergies de l'agrégat Ag_6V , sont identiques et similaires à celles de l'agrégat Ag_6Ti . Nous avons noté un moment magnétique $4 \mu_B$ pour les deux états.

Agrégat $\text{Ag}_6\text{Cr}^{-/+}$: l'état fondamental de l'anion est un biprisme de symétrie C_s , alors que le cation se stabilise dans une structure bi-pyramide pentagonale de symétrie C_5 . Les deux structures portant un moment magnétique $5 \mu_B$, diminué de $1 \mu_B$ par rapport à celui du neutre.

Agrégat $\text{Ag}_6\text{Mn}^{-/+}$: la structure la plus stable de l'anion est une bi-pyramide pentagonale de symétrie C_{5v} , de moment magnétique $4 \mu_B$ diminué de $1 \mu_B$ par rapport à celui de l'état neutre. Le même arrangement atomique avec un moment magnétique $6 \mu_B$ et de symétrie C_5 constitue l'état fondamental du cation.

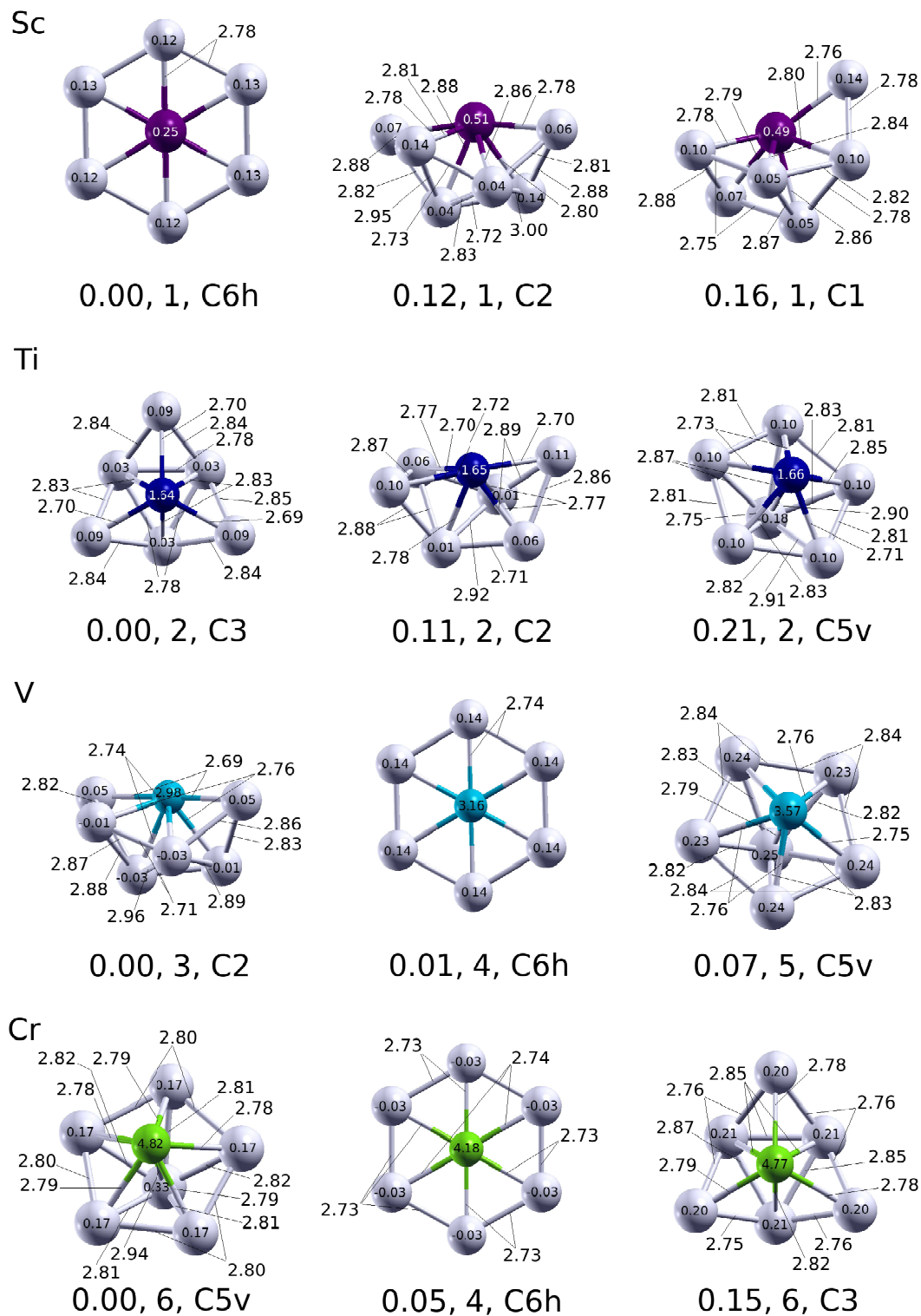


FIGURE 2.5 – Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr})$.

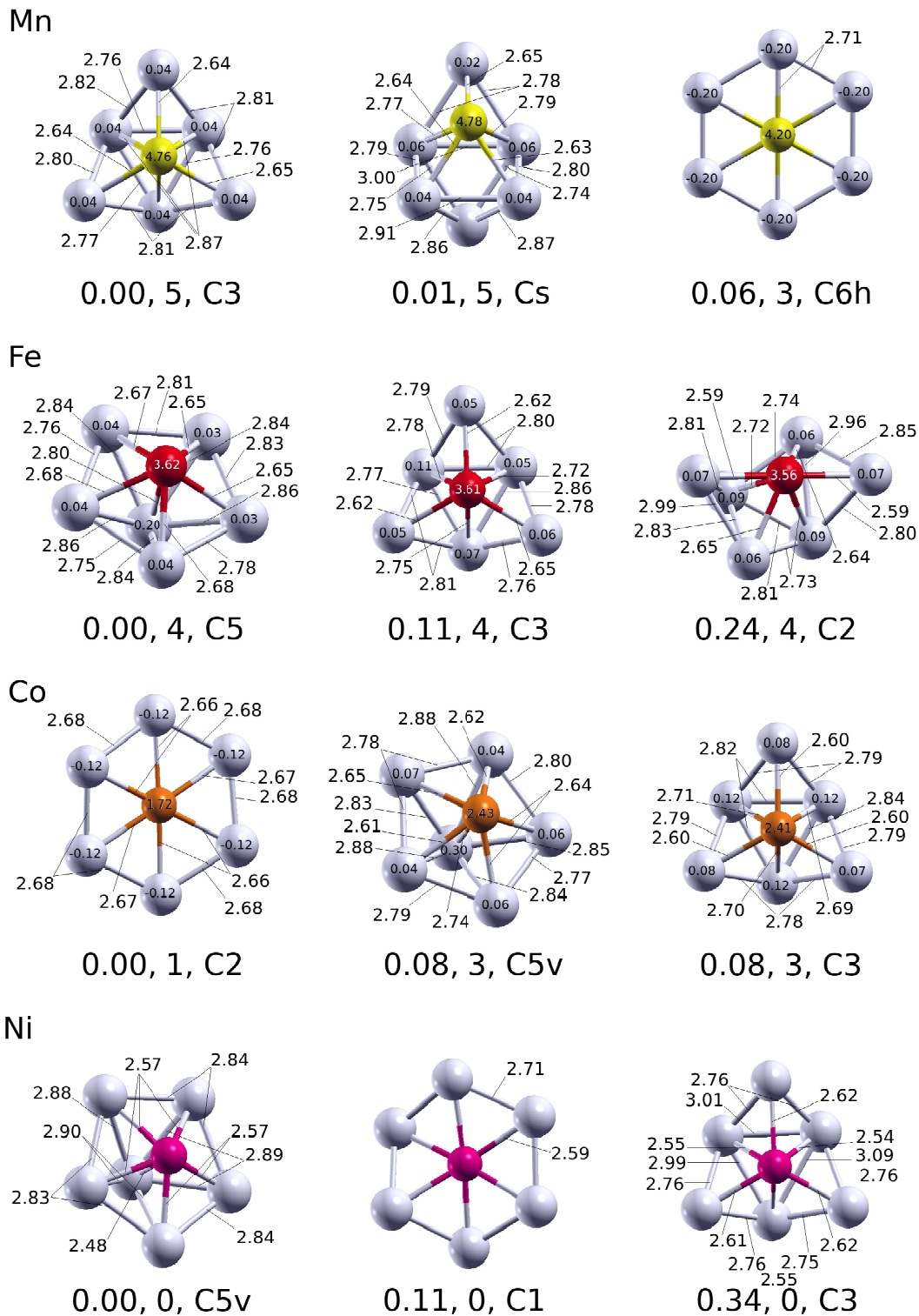


FIGURE 2.6 – Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat Ag_6X , $\text{X} = (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$.

Agrégat $\text{Ag}_6\text{Fe}^{-/+}$: la structure optimisée de Ag_6Fe^- est complètement distordue par rapport à celle de l'état neutre, ayant un moment magnétique $3 \mu_B$. Alors que la structure du cation demeure la même que celle trouvée à l'état neutre, portant un moment magnétique identique à celui de l'anion.

Agrégat $\text{Ag}_6\text{Co}^{-/+}$: les configurations électroniques anionique et cationique sont de symétries respectives C_s et C_{5v} , de structure bi-pyramide pentagonale, ont complètement changé par rapport celle de l'état neutre. Les deux structures portent un moment magnétique $2 \mu_B$, augmenté de $1 \mu_B$ comparé à celui du neutre.

Agrégat $\text{Ag}_6\text{Ni}^{-/+}$: les géométries optimisées des états chargés ont la même forme que celle de l'état neutre. Elles sont de structure bi-pyramide à base pentagonale de symétries respectives C_s et C_{5v} . Nous avons noté un moment magnétique $1 \mu_B$ dans les deux cas, qui était nul à l'état neutre.

A partir de l'étude des propriétés structurales des agrégats dopés, nous constatons que l'adsorption d'un atome de métaux de transition $3d$, induit des modifications notables dans les structures des agrégats purs Ag_6 . Les atomes Sc et Co sont piégés au centre de l'agrégat hôte, tout en préservant la structure plane de ce dernier. Le reste des atomes dopants Ti, V, Cr, Mn, Fe et Ni sont adsorbés sur des positions pontées, induisant des modifications de symétries de l'agrégat Ag_6 . Les structures obtenues, dans ces cas, sont à 3 dimensions. Les atomes dopants forment six liaisons avec l'agrégat hôte, dans tous les cas étudiés.

L'atome dopant provoque l'élargissement des longueurs de liaisons Ag-Ag et Ag-X, $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$. Comme nous pouvons le constater par les figures 2.9 et 2.10, représentant l'évolution des distances moyennes Ag-Ag et Ag-X dans les agrégats dopés. L'adsorption de Ni induit la plus grande relaxation de la distance moyenne Ag-Ag de l'état neutre. Par contre, l'adsorption du Co induit la plus faible relaxation. Concernant les distances moyennes Ag-X, la plus grande influence est induite par l'adsorption du Cr, et la plus faible est due à l'adsorption des atomes Fe, Co et Ni. Nous avons également remarqué que les distances moyennes Ag-Ag sont plus relaxées dans les états chargés, comparés au neutre, excepté Ag_6V . De même pour les distances moyennes Ag-X, excepté Ag_6Cr , Ag_6Fe , Ag_6Co et Ag_6Ni .

Nous avons noté que le moment magnétique total de l'agrégat dopé, est fortement influencé par sa structure. Il est aussi très sensible à la nature de l'atome dopant. Donc, le dopage modifie l'état magnétique et la distribution des moments magnétiques dans les agrégats dopés.

Concernant l'étude des propriétés structurales des états chargés, nous avons remarqué des distorsions géométriques par rapport à leurs homologues neutres. C'est le cas des agrégats Ag_6X , $\text{X} = \text{Sc, V, Cr, Mn, Fe et Co}$. Par contre, dans les cas des dopants Ti et Ni, les structures des états neutres sont préservées. La conclusion, c'est qu'après ionisation, l'agrégat change de géométrie par relaxation structurale, provoquée par la nouvelle densité électronique.

Dans tous les cas étudiés, l'état anionique est plus stable par rapport au neutre. De ce fait, nous pouvons calculer l'affinité électronique de ces agrégats.

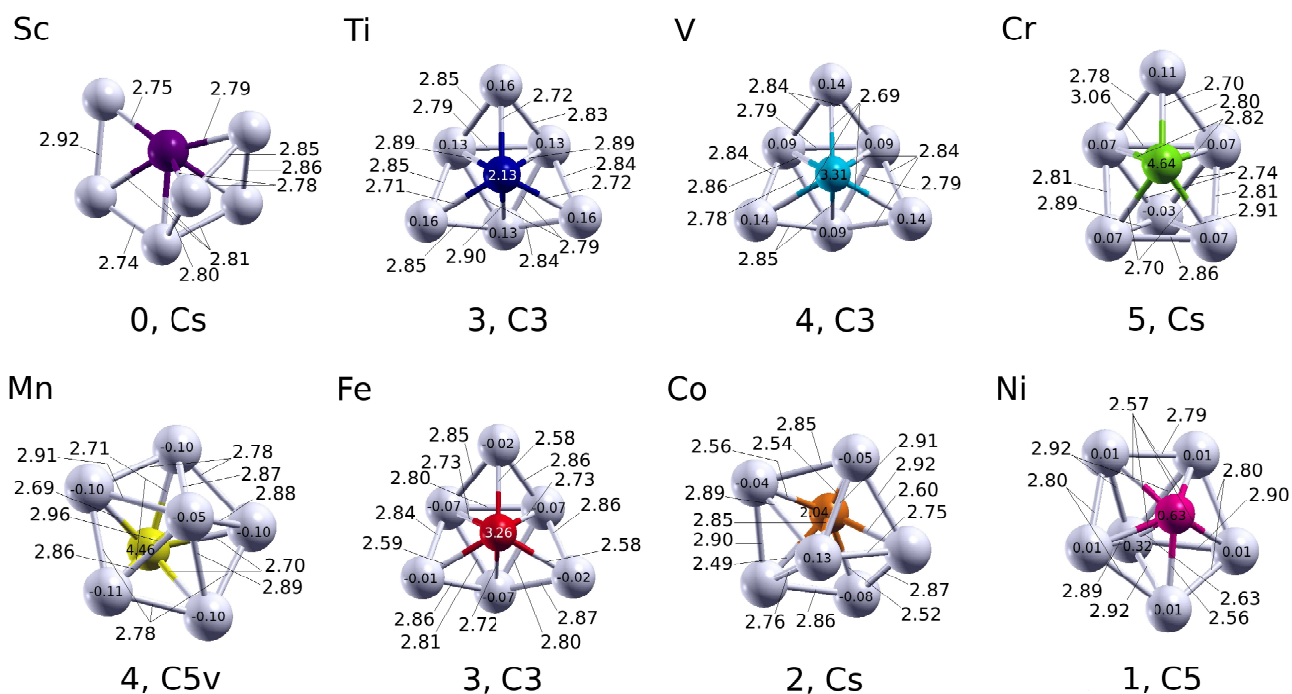


FIGURE 2.7 – Moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des agrégats Ag_6X , $X = (Sc-Ni)$, dans l'état anionique.

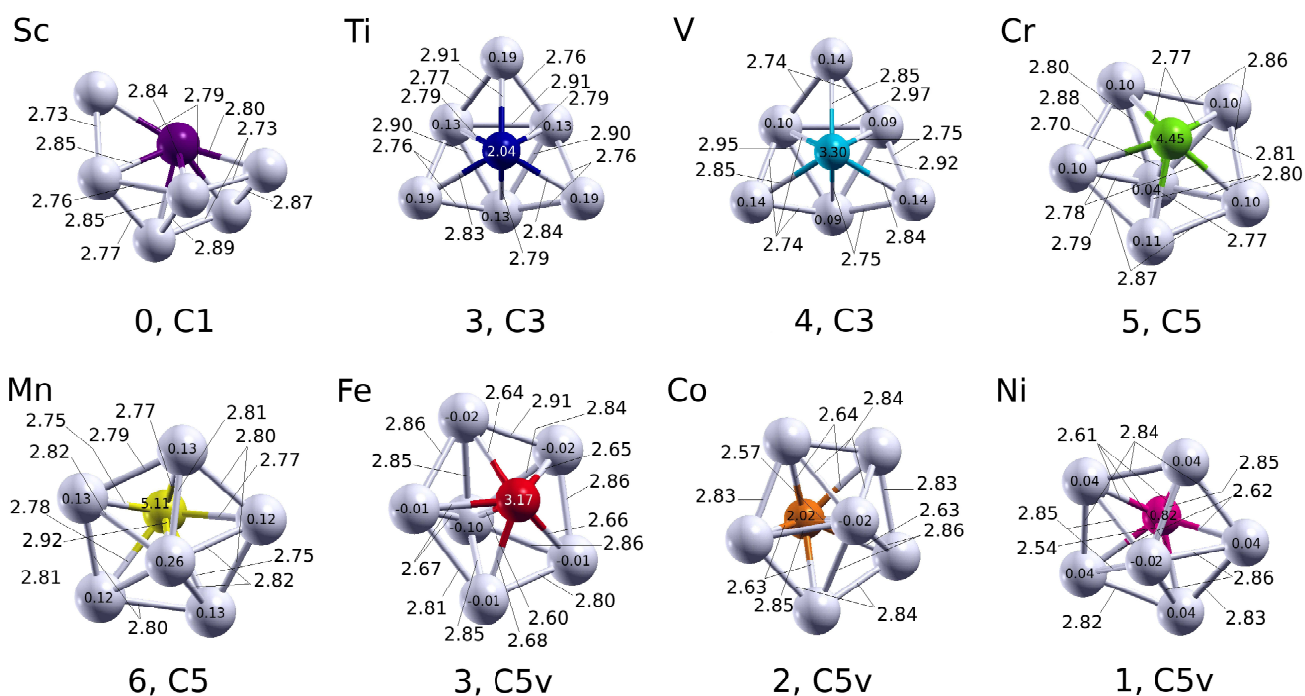


FIGURE 2.8 – Moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des agrégats Ag_6X , $X = (Sc-Ni)$, dans l'état cationique.

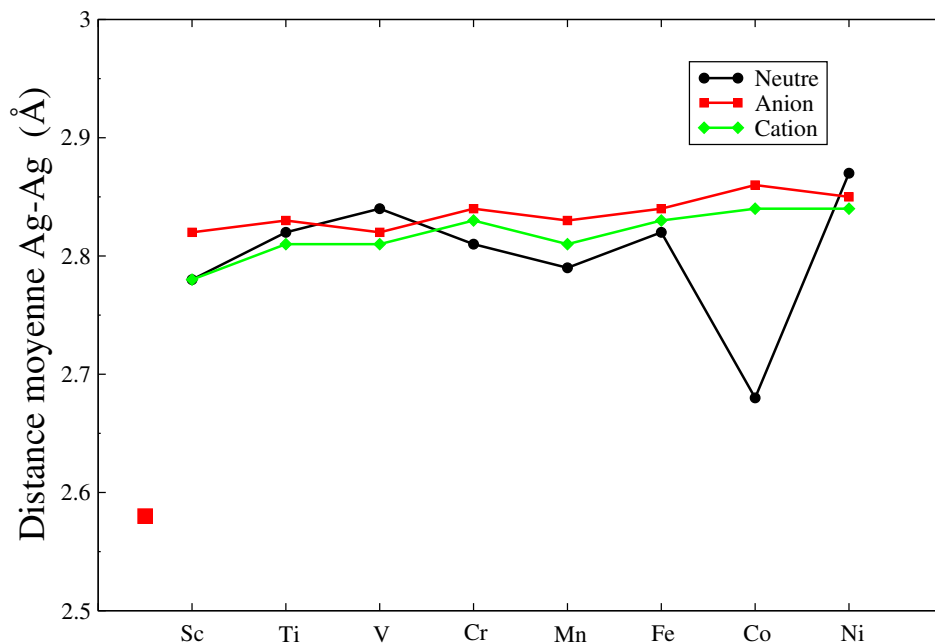


FIGURE 2.9 – Variation des distances moyennes Ag-Ag dans les agrégats Ag_6X , $X = (Sc-Ni)$. Le carré à part, représente la longueur de liaison du dimère d'argent.

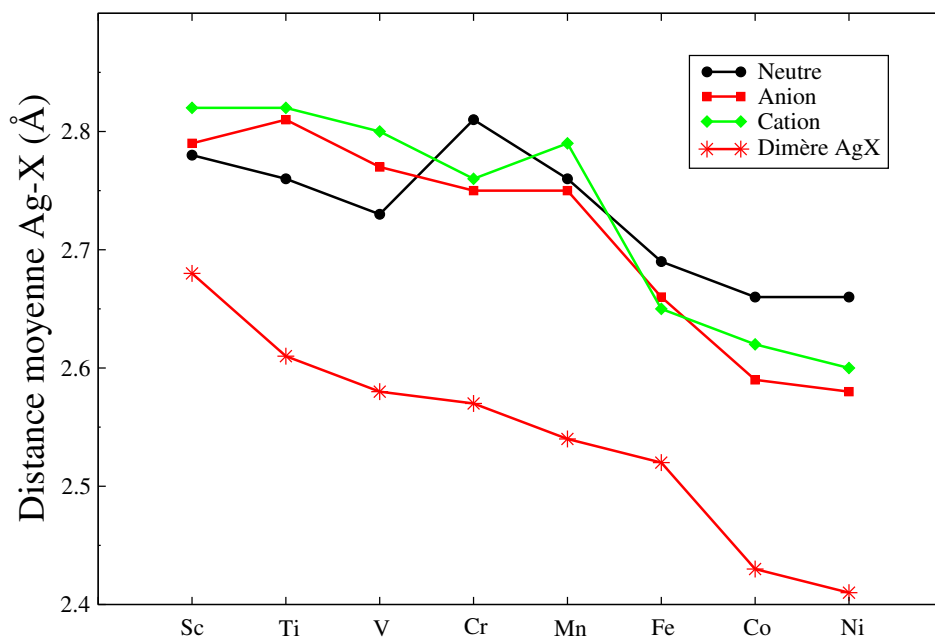


FIGURE 2.10 – Variation des distances moyennes Ag-X dans les agrégats Ag_6X , $X = (Sc-Ni)$.

2.6 Stabilité, propriétés électroniques et magnétiques

L'étude des agrégats mixtes Ag_6X , $X = (Sc-Ni)$, permet d'explorer leurs propriétés par rapport à celles de l'agrégat pur Ag_6 . Après avoir déterminé les structures géométriques les plus stables, nous étudierons dans cette partie, l'effet de l'adsorption d'un atome de métaux de transition $3d$, 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 totaux et locaux, des agrégats dopés comparés à l'agrégat pur.

2.6.1 Energie de liaison

L'énergie de liaison E_L est une propriété électronique importante, qui nous renseigne sur la stabilité d'une structure par rapport à une autre. Par définition, elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir au système pour sa dissociation complète. Elle est donnée, par atome, comme suit :

$$E_L(Ag_6) = [6E(Ag) - E(Ag_6)]/6 \quad (2.1)$$

$$E_L(Ag_6X) = [6E(Ag) + E(X) - E(Ag_6X)]/7 \quad (2.2)$$

où $E(Ag)$, $E(X)$, $E(Ag_6)$ et $E(Ag_6X)$ sont l'énergie totale de l'atome d'argent, de l'atome dopant X , de l'agrégat pur et de l'agrégat dopé, respectivement.

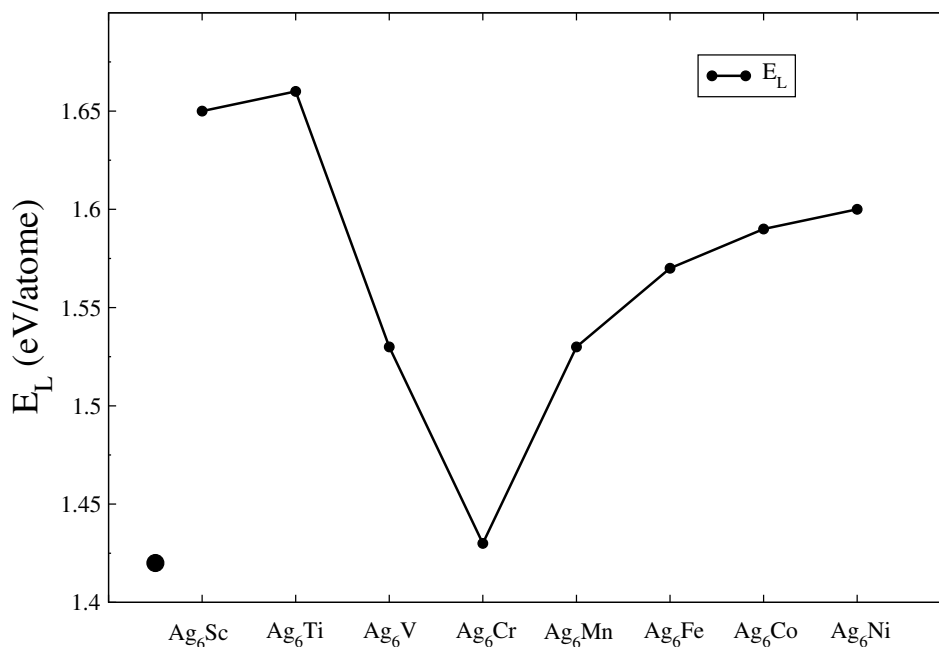


FIGURE 2.11 – Energie de liaison par atome (E_L) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $X = (Sc-Ni)$, respectivement. Le cercle à part, représente l'énergie de liaison de l'agrégat Ag_6 .

La figure 2.11 représente l'évolution de l'énergie de liaison par atome des isomères 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 par rapport à celle de l'agrégat pur, indiquant ainsi que le dopage augmente la stabilité des agrégats dopés, avec une exception pour Ag_6Cr , ayant une énergie voisine de celle de Ag_6 .

2.6.2 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. C'est le cas des agrégats étudiés dans ce travail.

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 la géométrie de l'état fondamental :

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

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

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

Nous présentons sur la figure 2.12, les résultats de calculs de AEA, VDE, VAE et EA des agrégats Ag_6 et Ag_6X . La figure montre que le dopage par des atomes $3d$, augmente à la fois les quatre grandeurs pour les agrégats dopés comparées à celles de Ag_6 , données respectivement par 1.38, 1.42, 1.34 eV. La VDE est à 31.5 % par rapport à l'expérience (2.06 eV [25]). L'affinité électronique de Ag_6 calculée est 1.38 eV, à 31 % du résultat expérimentale (2.00 eV [26]). Les différences peuvent être dûes aux imperfections dans les mesures expérimentales.

Comme nous pouvons le constater par la figure 2.12, les quatre grandeurs évoluent pratiquement de la même manière et présentent un comportement oscillatoire avec des minimums pour les agrégats Ag_6Ti , Ag_6Mn et Ag_6Ni .

Nous constatons donc, que l'adsorption d'un atome $3d$ augmente la stabilité des agrégats dopés lors du processus de réduction.

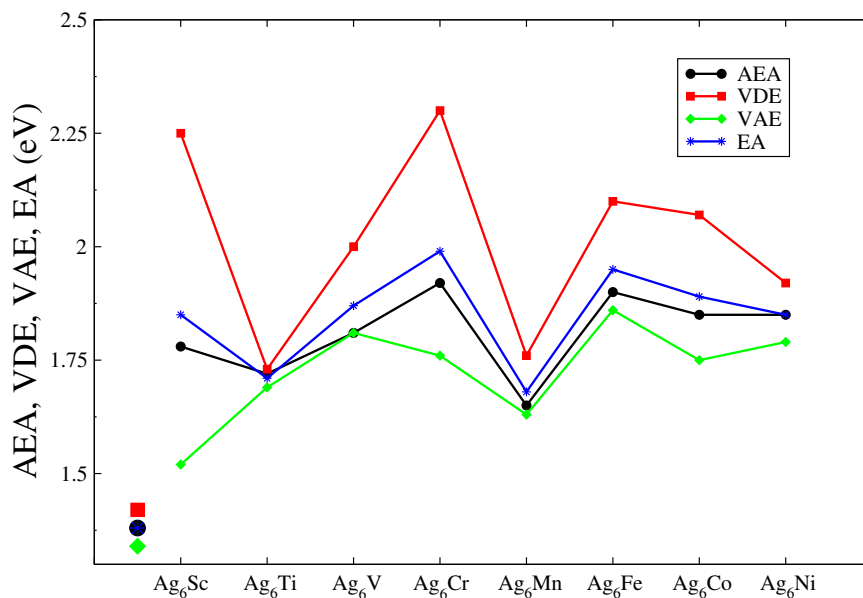


FIGURE 2.12 – Affinité électronique adiabatique (AEA), énergie de détachement verticale (VDE), énergie d'attachement verticale (VAE) et affinité électronique (EA) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$, respectivement. Les cercle, carré, diamant et étoile à part,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

2.6.3 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. 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 IP $\langle IP \rangle$ représente la moyenne arithmétique des deux paramètres AIP et VIP :

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

Nous avons porté sur la figure 2.13, l'évolution des potentiels AIP, VIP et IP. Il est clair que le dopage par un atome de métaux de transition $3d$, réduit les potentiels des agrégats dopés, comparés à ceux de Ag_6 , donnés respectivement par 6.98, 7.07 eV à 1.12 % par rapport à l'expérience (7.15 eV [25]). Le potentiel d'ionisation calculé est 7.00 eV. Les trois courbes montrent une tendance similaire et présentent un comportement oscillatoire avec des minimums pour les agrégats Ag_6Sc , Ag_6Cr et Ag_6Co . Contrairement à l'affinité électronique. Nous notons donc, que l'adsorption d'un atome $3d$ réduit la stabilité des agrégats lors du processus d'oxydation.

En conclusion, le dopage par un atome de métaux de transition $3d$, augmente l'affinité électronique et réduit le potentiel d'ionisation des agrégats dopés, comparativement à l'agrégat pur.

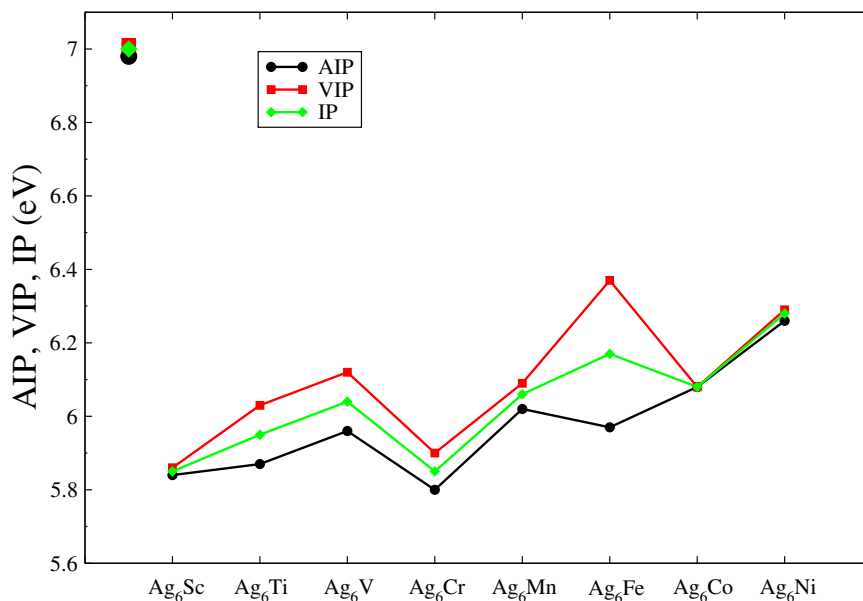


FIGURE 2.13 – Potentiel d'ionisation adiabatique (AIP), potentiel d'ionisation vertical (VIP) et potentiel d'ionisation (IP), des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$, respectivement. Les cercle, carré et diamant à part, représentent AIP, VIP et IP de l'agrégat Ag_6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

2.6.4 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. Son expression est donnée par :

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

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

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

Une faible valeur de la dureté est implique une grande réactivité chimique.

La mollesse chimique σ est définie comme étant l'inverse de η :

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

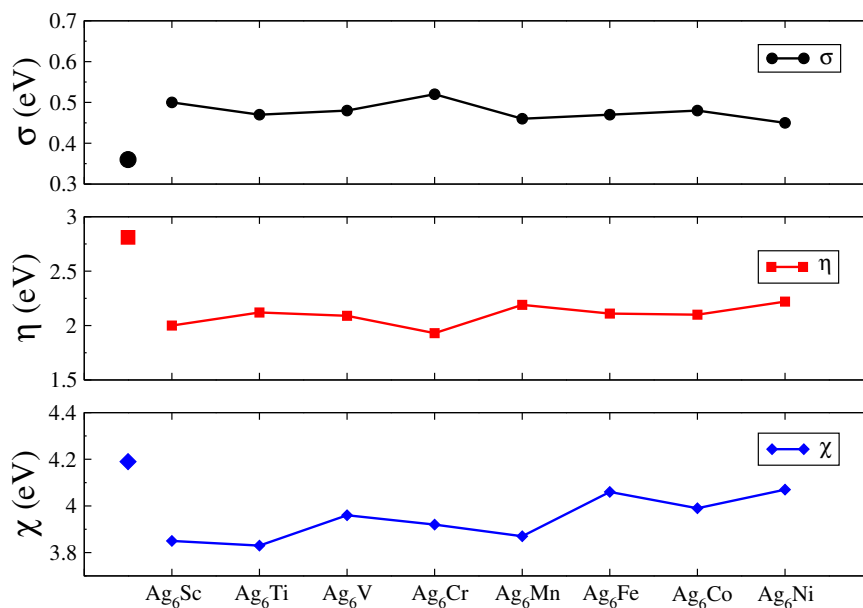


FIGURE 2.14 – Electronégativité (χ), dureté chimique (η) et mollesse chimique (σ) des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$. Les diamant, carré et cercle à part, représentent χ , η et σ de l'agrégat Ag_6 , respectivement.

Nous présentons sur la figure 2.14, les résultats de calculs de l'électronégativité (χ), de la dureté chimique (η) et de la mollesse chimique (σ), des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X et celles de l'agrégat Ag_6 qui sont, respectivement, 4.19, 2.81 eV et 0.36 eV^{-1} . Nous remarquons que

le dopage réduit l'électronégativité et la dureté chimique des agrégats dopés, comparés à l'agrégat pur, et inversement pour la mollesse chimique. Nous constatons donc, que les agrégats dopés sont plus réactifs par rapport à l'agrégat pur.

2.6.5 Gap homo-lumo

Gap homo-lumo (de l'anglais highest occupied molecular orbitals et lowest unoccupied molecular orbitals), est défini par la plus haute orbitale moléculaire occupée (homo) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (lumo). L'écart énergétique (gap) homo-lumo est un indicateur de stabilité chimique. 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. L'évolution du gap homo-lumo des électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire, ainsi que le gap total, des agrégats pur et dopés, est illustrée par la figure 2.15. Comme les transitions dipolaires électriques conservent le spin, nous avons présenté le gap correspondant aux électrons de spin majoritaire et minoritaire.

D'après cette figure, il est clair que le gap de l'agrégat pur qui est 2.17 eV, est plus élevé par rapport à ceux des agrégats dopés. A l'exception de l'agrégat Ag_6Cr qui possède la plus grande valeur de gap. Nous constatons que les agrégats dopés, excepté l'agrégat dopé par le chrome, sont plus réactifs que l'agrégat pur. Les agrégats dopés par Sc, Ti, V, Fe, Co et Ni, ayants de faibles valeurs de gaps, sont de bons candidats pour les transitions électroniques. Ainsi, l'étude des propriétés optiques de ces derniers sera très intéressante.

2.6.6 Magnétisme local des impuretés 3d

Afin d'étudier les propriétés magnétiques des agrégats dopés, nous avons fait une comparaison, d'une part, avec le moment magnétique de l'agrégat d'argent pur, d'autre part avec les moments magnétiques des atomes de métaux de transition 3d, à l'état libre. Nous avons également noter le moment magnétique local de chaque impureté dans Ag_6 . Les résultats de cette étude sont portés sur la figure 2.16.

Nous rappelons que nous n'avons testé que les distributions de spins colinéaires (parallèle ou antiparallèle). Il serait très intéressant de faire des tests sur les configurations non-colinéaires. Cette étude sera inscrite parmi les perspectives de ce travail.

La figure 2.16 montre que le Ni 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 le cas de dopage par Ti, V, Co et Ni, ils sont réduit par rapport à ceux des atomes libres. Pour les dopants Sc, Cr, Mn et Fe, l'agrégat dopé possède le même moment magnétique que l'atome dopant. Les moments magnétiques locaux des impuretés dépendent également de l'atome dopant. Ils sont réduits par rapport aux moments de ces derniers. Ce qui peut être expliquer par le transfert de charge de l'atome dopant vers les atomes d'argent. Comme on pourrait s'y attendre, en raison de la plus grande électronégativité des atomes d'argent, comparée à celle des atomes 3d (Sc-Ni).

Q. Sum et al. [35] 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.

La conclusion que l'on peut tirer de cette partie, c'est qu'il y a des interactions très complexes, agissant sur les agrégats, qui affectent le magnétisme des impuretés : les interactions entre les orbitales pd de l'agrégat d'argent avec les orbitales spd de l'impureté.

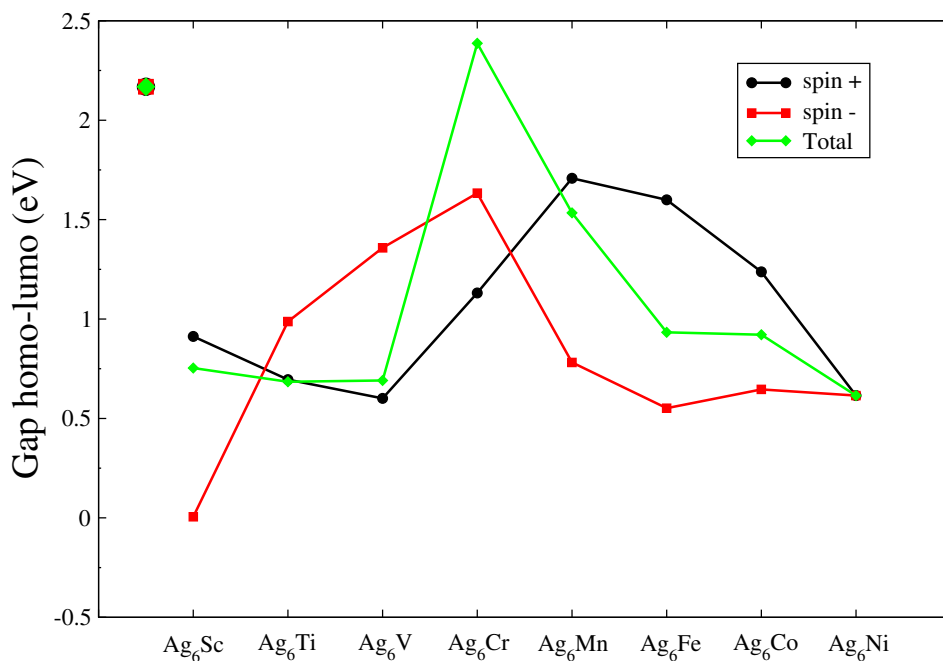


FIGURE 2.15 – Gap homo-lumo des électrons de spin majoritaire, de spin minoritaire et gap total des isomères les plus stables des agrégats Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$, respectivement. Les cercle, carré et diamant à part, représentent le gap +, gap - et gap total de l'agrégat Ag_6 , respectivement.

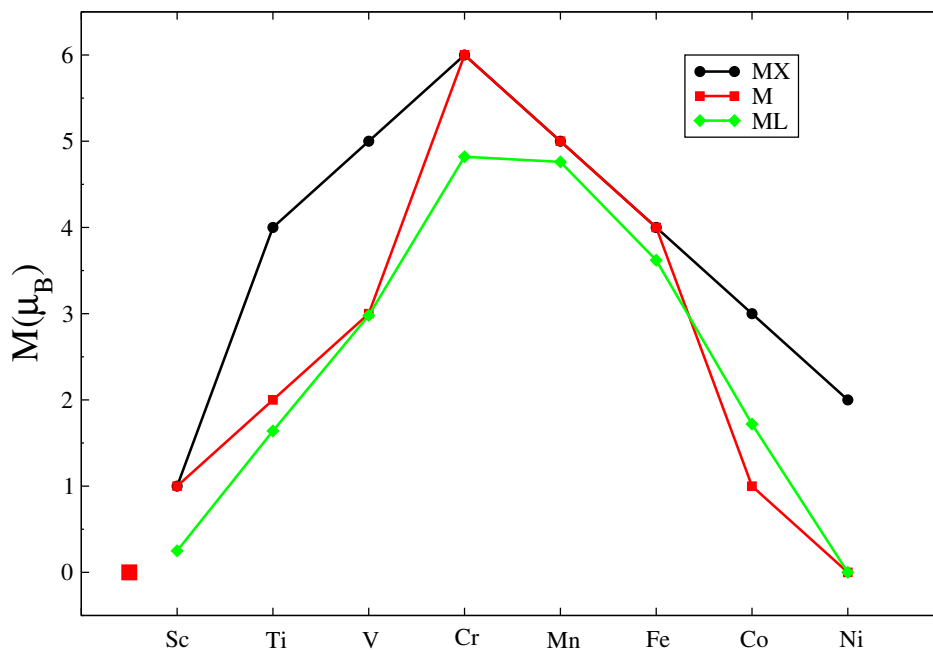


FIGURE 2.16 – Moment magnétique des atomes de métaux de transition 3d à l'état libre (MX), moment magnétique total des agrégats Ag_6X , $X = (Sc-Ni)$ (M) et moment magnétique local des impuretés 3d insérées dans Ag_6 (ML). Le carré à part, représente le moment magnétique total de l'agrégat Ag_6 .

2.7 Conclusion

Ce chapitre est consacré à la présentation des structures optimisées, des isomères, des agrégats Ag_6 et Ag_6X , $X = (Sc-Ni)$, dans leurs états neutre et chargés. Une étude de stabilité de ces agrégats, ainsi qu'une analyse de l'effet du dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques, a été faite par le biais de l'énergie de liaison, de l'affinité électronique, du potentiel d'ionisation, du gap homo-lumo et du moment total de l'agrégat ainsi que le moment local de l'impureté 3d.

Conclusion générale

Les agrégats constituent un sujet de recherche en plein développement. L'amélioration de leurs propriétés existantes déjà et la recherche de nouvelles propriétés, se fait par connaissance approfondie de ces systèmes. L'intérêt technologique fait des agrégats d'argent et de leurs composés, un sujet de recherche très fascinant.

Nous avons mené des calculs *ab-initio*, des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Ag_6 et Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$, dans le but d'étudier l'impact du dopage sur l'hexamère d'argent, vu que les éléments de transition se caractérisent par une participation des orbitales d à la liaison chimique. De plus, les agrégats offrent une opportunité unique d'étudier comment le magnétisme intrinsèque de l'état solide ou d'un atome isolé se développe après insertion d'un seul atome dans un agrégat. La réduction du nombre de coordination et la symétrie plus élevée devrait influencer simultanément, sur l'aimantation de l'agrégat dopé et de l'impureté. Le magnétisme intrinsèque des agrégats dopés et local des impuretés, était notre principal objectif.

Initialement, nous avons fait une étude sur la stabilité structurales des agrégats purs et dopés. A travers cette étude, nous avons noté que l'hexamère d'argent se stabilise dans une structure trigonale plane. L'introduction d'un atome $3d$, induit des modifications notables dans la structure et la symétrie de l'agrégat hôte. En général, les agrégats dopés convergent vers des structures non planes. Les atomes dopants sont, soit piégés au centre de l'agrégat Ag_6 , soit adsorbés en position pontées, de façon à établir six liaisons avec les atomes d'argent. L'adsorption des atomes $3d$ donne lieu à une augmentation des énergies de liaison des agrégats dopés, comparées à celle de l'agrégat pur, ce qui les rend plus stables. L'étude de la stabilité de ces systèmes, au cours des processus chimiques, est faite à 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 $3d$, augmente la stabilité des agrégats binaires lors du processus de réduction et le 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 des gaps des agrégats dopés, pour lesquels nous prévoyant des propriétés optiques très intéressantes. A l'exception de l'agrégat dopé par le chrome, qui est moins réactif que Ag_6 . L'étude magnétique de ces agrégats, montre une complexité des interactions agissant dans les agrégats, qui affectent le magnétisme des impuretés.

Ce travail offre de nombreuses perspectives. Nous comptons, en premier lieu, tester les configurations magnétiques non-colinéaires. Etudier également les propriétés optiques des agrégats d'argent dopés par Sc, Ti, V, Fe, Co et Ni, vu que ces agrégats présentent un faibles gaps homo-lumo. Nous comptons aussi étudier, en détail, les interactions entre les orbitales pd de l'agrégat Ag_6 avec les orbitales spd des impuretés, dans l'objectif de mieux comprendre le

comportement de ces dernières dans les agrégats.

Enfin, nous espérons que les résultats présentés dans ce manuscrit entreront, dans un future très proche, dans le cadre d'applications dans divers domaines technologiques, en opto-électronique et en spintronique, par exemples.

Travail Scientifique

Communication

*Stabilité structurale, propriétés électroniques et magnétiques des agrégats $Ag_6X^{0/\pm}$, $X=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni . Yamina Cheballah, **Sid Ali Khouider**. 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, *Annalen Der Physik.* **84**, 457 (1927).
- [3] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil.* **23**, 452, (1927).
- [4] E. Fermi, *Rend. Accad.* **6**, 602, (1927).
- [5] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73, (1928).
- [6] P. Hohenberg and W. Khon, *Phys. Rev. B.* **136**, 864 (1964).
- [7] W. Khon, and J.L Sham, *Phys. Rev. A.* **140**, 1133 (1965).
- [8] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3856 (1996)
- [10] T. Asada, K. Terakura, *Phys. Rev.* **46**, 13599 (1992).
- [11] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev.* **91**, 146403 (2003).
- [12] <http://www.castep.org>.
- [13] <http://www.icnab.es/siesta/>.
- [14] <http://www.abinit.org>.
- [15] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [16] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B.* **47**, 558 (1993).
- [17] F. Block, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- [18] U. Von Barth, C.D. Gelatt, *Phys. Rev. B.* **21**, 2222 (1980).
- [19] P.E.Blöchl, *Phys. Rev. B.* **50**, 17953 (1994).
- [20] E. Polok, *Academic Press, New York.* (1971).
- [21] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B.* **59**, 1758 (1999).
- [22] B. Simard, P. A. Hackett, A. M. James, P. R. R. Langridge-Smith, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 415 (1999).

-
- [23] F. Rabilloud, F. Spiegelmann and J L. Heully, *J. Chem. Phys.* **111**, 8925 (1999).
- [24] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular structure, Van Nostrand Reinhold, New York* **4**, (1979).
- [25] J. Ho, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **93**, 6987 (1990).
- [26] V. A. Spasov, T. H. Lee, and K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **110**, 5208 (1999).
- [27] D. Andrae, et al. Theoret, *Chim. Acta*, **78**, 247 (1991).
- [28] R. F. W. Bader, *Clarendon, Oxford*. (1995).
- [29] D. W. Liao and K. Balasubramanin, *J. Chem. Phys.* **97**, 2548 (1992).
- [30] I. Bona, V. Kouteck, L. Ce-piva, P. Fantucci and J. Kouteck, *J. Chem. Phys.* **98**, 7981 (1993).
- [31] I. G. Kaplan, R. Santamaria and O. Navaro, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 395 (1994).
- [32] R. Poteau, J. L. Heully and F. Spiegelmann, *Z. Chem. Phys.* **40**, 479 (1997).
- [33] S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R.E. Silverans and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 033401-1 (2003).
- [34] X. Hou, E. Janssens, P Lievens and M.T. Nguyen, *Chemical Physics.* **330**, 365 (2006).
- [35] Q. Sun, X.G. Gong, Q.Q. Zheng, D.Y. Sun and G.H. Wang, *Phys. Rev.B* **54**, 10896 (2003).

Résumé

Ce travail porte sur l'étude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Ag_6 et Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$. Les calculs ont été effectués à l'aide du code VASP, basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Ce code utilise des bases de fonctions d'onde planes, pour la description des électrons de valence et des pseudo-potentiels de type PAW. Les interactions d'échange et de corrélation entre électrons sont traitées dans l'approximation du gradient généralisé, en utilisant la fonctionnelle PBE. Nous avons commencé notre travail par une étude préliminaire sur le dimère d'argent, afin de tester la précision de l'approche théorique utilisée. Nos résultats ont montré un accord appréciable avec les données expérimentales. Par la suite, et afin d'étudier l'effet du dopage par un atome de métaux de transition $3d$, sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'hexamère d'argent, nous avons optimisé pour chaque type d'agrégat pur et dopés, les structures neutre et chargés à l'état d'équilibre. Nous montrons que l'adsorption d'un atome de métaux de transition $3d$ donne lieu à des modifications notables de la structure de l'agrégat hôte, avec d'importantes relaxations des distances inter-atomiques. Les résultats ont mis en évidence une augmentation des énergies de liaison des agrégats dopés, donc une grande stabilité de ces derniers comparativement aux agrégats purs. Le même résultat a été trouvé à travers le calcul du gap homo-lumo. A partir de l'étude des propriétés magnétiques, nous avons noté que l'interaction entre les orbitales pd de l'agrégat d'argent, avec les orbitales spd de l'impureté, affecte le magnétisme des impuretés $3d$, qui à leurs tour, influence sur le moment magnétique total de l'agrégat dopé.

Mots clés : agrégats ; calculs *ab-initio* ; DFT ; structure électronique ; argent ; métaux de transition $3d$; propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Abstract

This work consists of an *ab-initio* study of structural, electronic and magnetic properties of Ag_6 and Ag_6X , $\text{X} = (\text{Sc-Ni})$ clusters. The calculations were performed using the VASP code, based on the Density Functional Theory. This code uses plane wave function bases, for the description of the valence electrons and pseudo-potentials of the PAW type. The exchange and correlation interactions between electrons are treated in the generalized gradient approximation, using the PBE functional. We started our work with a preliminary study on the silver dimer, in order to test the accuracy of the theoretical approach used. Our results showed significant agreement with the experimental data. After that, and in order to study the effect of doping with a $3d$ transition metal atom on electronic and magnetic properties of the silver hexamer, we have optimized for each type of pure and doped cluster, neutral and charged structures at the equilibrium state. We show that the adsorption of a $3d$ transition metal atom leads to significant changes in the structure of the host cluster, with important relaxations of the inter-atomic distances. The results showed an increase in the binding energies of the doped clusters, therefore a great stability of the latter compared to pure cluster. The same result was found through the calculation of the homo-lumo gap. From the study of the magnetic properties, we noted that the interaction between the pd orbitals of the silver cluster with the spd orbitals of the impurity, affects the magnetism of the $3d$ impurities, which in turn, influences the total magnetic moment of the doped cluster.

Key words : clusters ; *ab-initio* calculations ; DFT ; electronic structure ; silver ; transition metals $3d$; structural, electronic and magnetic properties.