

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 :

**Lynda LOUNIS**

Thème

*Impact du dopage sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'agrégat  $S_8^{0/-}$  par un atome de métaux de transition 3d (Sc – Ni).*

Devant le jury d'examen composé de :

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

Soutenu publiquement le : 12/07/2018

*Je dédie ce travail  
à la mémoire de ma mère  
à ma famille  
à mes ami(e)s*

*Lynda Lounis*

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je tiens à remercier ma promotrice Yamina CHEBALLAH qui m'a aidé et soutenue tout au long de mon travail. Elle n'a jamais manqué de m'orienter et de me conseiller pour la concrétisation de ce travail. Ce fut une chance pour moi de travailler sous sa direction. 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 remercie les professeurs Abdelhamid ZIANE et Mourad ZEMIRLI de m'avoir fait l'honneur de présider et examiner ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds, à tous les membres de ma famille. Un merci particulier pour mon père, qui n'a pas cessé de m'encourager durant mes années d'études.*

*Je remercie également mes ami(e)s, tout particulièrement Melissa, Tina, Salma, Somaya, Samira, Zina, Leila, Ahcene et Lyes pour les bons moments que nous avons partagé ensemble.*

*Je remercie également tous les membres du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, plus particulièrement Anis CHIKH et Ilyes MITICHE.*

# Table des matières

Table des matières . . . . .	i
Table des figures . . . . .	ii
Liste des tableaux . . . . .	iv
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Outils théoriques</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	3
1.3 Ondes planes et pseudopotentiels . . . . .	4
1.3.1 Ondes planes . . . . .	4
1.3.2 Pseudopotentiels . . . . .	5
1.3.3 Code de calcul VASP . . . . .	6
1.4 Conclusion . . . . .	6
<b>2 Etude des agrégats binaires MT-S<sub>8</sub></b>	<b>7</b>
2.1 Introduction . . . . .	7
2.2 Etude préliminaire . . . . .	7
2.3 Agrégats S <sub>8</sub> et MT-S <sub>8</sub> . . . . .	10
2.3.1 Propriétés structurales . . . . .	12
2.3.2 Propriétés électroniques . . . . .	20
2.3.3 Propriétés magnétiques . . . . .	25
2.4 Conclusion . . . . .	26
<b>Conclusion générale</b>	<b>27</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>29</b>

# Table des figures

2.1	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental en fonction de la distance interatomique du dimère <math>S_2</math>.</i>	8
2.2	<i>Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes des dimères <math>S_2</math> et MT-S (MT=Sc-Ni).</i>	8
2.3	<i>Moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueur de liaison (<math>\text{Å}</math>) des dimères <math>S_2</math> et MT-S (MT=Sc-Ni), respectivement.</i>	9
2.4	<i>Variation de l'énergie totale en fonction de la dimension de la super-cellule pour l'octamère <math>S_8</math>.</i>	11
2.5	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental <math>\Delta E</math> (eV), moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>), des structures optimisées des isomères de l'octamère <math>S_8^0</math>.</i>	12
2.6	<i>Structures géométriques des agrégats <math>S_8^{-/+}</math>, repérées par le moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>).</i>	13
2.7	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental <math>\Delta E</math> (eV), moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>), des structures optimisées des isomères de l'agrégat <math>ScS_8^0</math>.</i>	14
2.8	<i>Structures géométriques des agrégats <math>ScS_8^{-/+}</math>, repérées par le moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>).</i>	14
2.9	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental <math>\Delta E</math> (eV), moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>), des structures optimisées des isomères de l'agrégat <math>TiS_8^0</math>.</i>	15
2.10	<i>Structures géométriques des agrégats <math>TiS_8^{-/+}</math>, repérées par le moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>).</i>	15
2.11	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental <math>\Delta E</math> (eV), moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>), des structures optimisées des isomères de l'agrégat <math>VS_8^0</math>.</i>	15
2.12	<i>Structures géométriques des agrégats <math>VS_8^{-/+}</math>, repérées par le moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>).</i>	16
2.13	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental <math>\Delta E</math> (eV), moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>), des structures optimisées des isomères de l'agrégat <math>CrS_8^0</math>.</i>	16
2.14	<i>Structures géométriques des agrégats <math>CrS_8^{-/+}</math>, repérées par le moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), la groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>).</i>	16
2.15	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental <math>\Delta E</math> (eV), moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>), des structures optimisées des isomères de l'agrégat <math>MnS_8^0</math>.</i>	17

2.16	<i>Structures géométriques des agrégats <math>MnS_8^{-/+}</math>, repérées par le moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>).</i>	17
2.17	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental <math>\Delta E</math> (eV), moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>), des structures optimisées des isomères de l'agrégat <math>FeS_8^0</math>.</i>	18
2.18	<i>Structures géométriques des agrégats <math>FeS_8^{-/+}</math>, repérées par le moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>).</i>	18
2.19	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental <math>\Delta E</math> (eV), moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>), des structures optimisées des isomères de l'agrégat <math>CoS_8^0</math>.</i>	19
2.20	<i>Structures géométriques des agrégats <math>CoS_8^{-/+}</math>, repérées par le moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), le groupe ponctuel de symétrie et la longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>).</i>	19
2.21	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental <math>\Delta E</math> (eV), moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>), des structures optimisées des isomères de l'agrégat <math>NiS_8^0</math>.</i>	19
2.22	<i>Structures géométriques des agrégats <math>NiS_8^{-/+}</math>, repérées par le moment magnétique total <math>M</math> (<math>\mu_B</math>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (<math>\text{Å}</math>).</i>	20
2.23	<i>Energie de liaison par atome (<math>E_l</math>) des isomères les plus stables des agrégats <math>MT-S_8</math>, <math>MT=(Sc-Ni)</math>, respectivement.</i>	21
2.24	<i>(a) Affinité électronique adiabatique (AEA), énergie de détachement verticale (VDE) et énergie d'attachement verticale (VAE), (b) potentiel d'ionisation adiabatique (AIP) et potentiel d'ionisation vertical (VIP) des isomères les plus stables des agrégats <math>MT-S_8</math>, <math>MT=(Sc-Ni)</math>, respectivement.</i>	23
2.25	<i>Gap homo-lumo des électrons de spin majoritaire, de spin minoritaire et gap total des isomères les plus stables des agrégats <math>MT-S_8</math>, <math>MT=(Sc-Ni)</math>, respectivement.</i>	25
2.26	<i>Moment magnétique total (<math>M</math>) des isomères les plus stables des agrégats <math>MT-S_8</math>, <math>MT=(Sc-Ni)</math>, respectivement.</i>	26

# Liste des tableaux

2.1	<i>Longueurs de liaisons (<math>d</math>), fréquence de vibration (<math>\omega</math>), affinité électronique (<math>EA</math>) et énergie de détachement verticale (<math>VDE</math>) du dimère <math>S_2</math>. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (<math>Exp.</math>) et théoriques (<math>The.</math>) disponibles sont également indiquées. . .</i>	9
2.2	<i>Longueurs de liaisons (<math>d</math>), fréquence de vibration (<math>\omega</math>), affinité électronique adiabatique (<math>AEA</math>), énergie de détachement verticale (<math>VDE</math>), énergie d'attachement verticale (<math>VAE</math>), potentiel d'ionisation adiabatique (<math>AIP</math>) et potentiel d'ionisation vertical (<math>VIP</math>) de l'octamère <math>S_8</math>. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (<math>Exp.</math>) et théoriques (<math>The.</math>) disponibles sont également indiquées. . . . .</i>	11
2.3	<i>Affinité électronique (<math>\langle EA \rangle</math>), potentiel d'ionisation (<math>\langle IP \rangle</math>), potentiel chimique (<math>\mu</math>), électronégativité (<math>\chi</math>), dureté chimique (<math>\eta</math>) et mollesse chimique (<math>\sigma</math>) des isomères les plus stables des agrégats <math>S_8</math> et <math>MT-S_8</math>, <math>MT=(Sc-Ni)</math>. . . . .</i>	24

# Introduction générale

La recherche de nouvelles propriétés des nanomatériaux constitue un grand défi pour la communauté scientifique travaillant dans le domaine des sciences des matériaux. Le progrès des techniques expérimentales a permis 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 par rapport à celles des atomes isolés et de l'état massif. D'un autre côté, compte tenu de l'énorme progrès de l'outil informatique et le développement de diverses méthodes théoriques, il est devenu possible d'étudier, avec une grande précision, les différentes propriétés physiques des nanomatériaux, 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 et d'interpréter les résultats expérimentaux existants. Ceci grâce aux méthodes de simulations numériques puissantes dites de premier principe (*ab-initio*).

Parmi les nanomatériaux, les agrégats (particules composées de deux à quelques milliers d'atomes) occupent une place de choix dans le domaine de la physique des matériaux. L'intérêt de ces derniers est exprimé par la variation, entre autres, de leurs propriétés structurales et magnétiques en fonction de leur taille et de leur composition. Ils sont intégrés dans de nombreux procédés industriels et participent à la composition d'une grande variété de produits ou systèmes utilisés dans la vie courante.

Expérimentalement, on peut produire des agrégats déposés sur des surfaces (graphite, silicium, oxyde inorganique...etc.), des agrégats insérés dans des matrices ou des agrégats libres. Dans le domaine des agrégats libres, on peut créer des faisceaux d'agrégats triés en masse et en charge, pour lesquels on peut étudier des collisions avec différents types de particules. Les techniques de spectroscopie permettent de déduire des informations sur la géométrie pour les métaux simples, alors que pour les métaux de transition (MT), 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.

Le soufre est un élément essentiel vu son utilisation variée dans divers domaines (industries pétrochimique et pharmaceutique, agriculture,...etc.). En effet, on le retrouve dans la fabrication des allumettes pour son inflammabilité, aussi pour la fabrication de l'acide sulfurique qui est un produit de base de l'industrie chimique servant à la fabrication de nombreux acides, sulfates, engrais, glucose, explosifs, fibres textiles artificielles, colorants,...etc. Le soufre est également utilisé dans l'industrie du caoutchouc pour la vulcanisation (opération qui consiste à améliorer les propriétés du caoutchouc en le traitant par celui ci). En industrie pharmaceutique, il est utilisé pour

la fabrication de médicaments à base de sulfamide (antibiotiques) et pommades pour la peau,...etc.

Du point de vue biologique, le soufre est un élément essentiel pour la vie. Il constitue une partie importante de nombreuses enzymes et de la molécules antioxydantes comme le glutathion et la thiorédoxine. Le soufre lié est un composant de toutes les protéines, comme les acides aminés cystéine et méthionine. Les liaisons disulfure sont en grande partie responsables de la résistance mécanique et de l'insolubilité de la protéine kératine présente dans la peau externe, les poils et les plumes. Chimiquement, le soufre peut réagir comme un oxydant ou un agent réducteur. Il oxyde la plupart des métaux et plusieurs non métaux, y compris le carbone, ce qui conduit à sa charge négative formelle dans la plupart des composés organosulfurés, mais il réduit plusieurs oxydants forts, tels que l'oxygène et fluor.

Le soufre et ses composés font partie des éléments ayant le plus grand nombre de structures allotropiques. Les agrégats Fe-S sont souvent évoqués pour leur rôle biologique, en particulier dans le cadre des protéines fer-soufre où ils jouent le rôle de "condensateur" biologique, capables de se charger et de se décharger en passant d'un état d'oxydation à un autre au cours de réactions d'oxydoréduction. Un grand nombre d'agrégats Fe-S sont connus en chimie organométallique et comme précurseurs synthétiques aux agrégats biologiques. Quant aux agrégats de soufre pur, ils sont parmi les plus étudiés, que ce soit d'un point de vue expérimental que théorique. L'octamère  $S_8$  qui a toujours reçu une attention particulière, est une composante essentielle du soufre liquide. Il a été également largement étudié à l'état libre.

Les structures des agrégats ainsi que leurs propriétés, tel que le potentiel d'ionisation, le gap d'énergie homo-lumo et la réactivité...etc., varient énormément en fonction de la nature des éléments chimiques et du nombre d'atomes en présence dans ces agrégats. Nous allons nous intéressés à l'aspect théorique, de premier principe, de l'impact du dopage avec des atomes de métaux de transition  $3d$  (Sc-Ni), sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats MT- $S_8$  neutres et chargés à l'état libre.

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

Notre étude est organisée comme suit : dans le premier chapitre, nous présentons brièvement un aperçu de la DFT, qui est à la base des méthodes modernes de calculs de structures électroniques. Les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées. Le deuxième chapitre portera sur les principaux résultats de l'étude des agrégats binaires MT- $S_8$  qui concernent la stabilité de ces édifices cristallins à travers le calcul de certaines propriétés électroniques et magnétiques. Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale et des perspectives que notre travail à ouverts.

# Chapitre 1

## Outils théoriques

### 1.1 Introduction

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Le calcul de cette dernière revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger impossible. L'introduction de la 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. Son idée de base est que les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons en interactions dans un potentiel extérieur, sont des fonctionnelles de la densité électronique. La DFT donne, dans la majorité de cas, des résultats satisfaisants, tant pour la comparaison avec l'expérience, que pour son aspect prédictif qui lui confère ainsi un intérêt supplémentaire.

Afin d'effectuer notre travail, qui consiste en une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats libres MT-S<sub>8</sub>, (MT=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 ce code, à savoir les approximations fondamentales associées à la DFT.

### 1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La DFT consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'électrons en interaction avec des noyaux. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [1] :

- Toute propriété physique d'un système d'électrons en interaction, dans son état fondamental, peut s'écrire comme une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho[r]$ , en particulier, l'énergie totale  $E[\rho]$ .
- $E[\rho]$  atteint son minimum pour la densité réelle  $\rho$ .

Pour obtenir  $\rho(\vec{r})$ , Kohn et Sham [2] ont proposé de considérer, au lieu du système réel, un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle où le potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r}_i)$  est remplacé par un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r}_i)$ . L'équation de Schrödinger résultante à une particule s'écrit alors sous la forme :

$$H_{ks}\psi_i(r) = [-\Delta + V_{eff}(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r). \quad (1.1)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (1.2)$$

$V_{eff}(\vec{r})$ ,  $V_H(\vec{r})$  et  $V_{xc}(\vec{r})$  sont respectivement, le potentiel extérieur (dû aux ions), le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et corrélation des électrons. Le problème revient alors à résoudre l'équation de Schrödinger pour une particule évoluant dans le champ effectif d'une manière auto-cohérente. Pour l'état fondamental, la densité de charge totale  $\rho(\vec{r})$  est la somme des contributions individuelles de tous les états occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.3)$$

L'énergie totale  $E[\rho]$  du système dans l'état fondamental est donné par :

$$E = \sum_{i=1}^N \left( - \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} d^3r' d^3r'' \right) - \int V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho]. \quad (1.4)$$

avec

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (1.5)$$

Comme il n'est pas possible de déterminer exactement l'énergie d'échange et de corrélation ( $E_{xc}$ ), il est nécessaire de faire des approximations en donnant des formes simples à cette énergie.

## 1.3 Ondes planes et pseudopotentiels

### 1.3.1 Ondes planes

Le choix d'une base de fonctions est nécessaire pour exprimer les fonctions d'ondes 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 [3]. D'après ce théorème, chaque fonction d'onde électronique peut s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction périodique  $\zeta_n(\vec{r})$  de même période que le cristal et d'un terme de phase  $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$  :

$$\psi_{kn}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \zeta_{kn}(\vec{r}). \quad (1.6)$$

Pour déterminer  $\zeta_{kn}(\vec{r})$ , il est recommandé de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$\zeta_{kn}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{kn} \cdot \vec{G} e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})}. \quad (1.7)$$

où  $c_{kn}$ ,  $\vec{k}$  et  $\vec{G}$  représentent respectivement, les coefficients de Fourier, le vecteur d'onde de la zone de Brillouin et le vecteur du réseau réciproque. Chaque fonction d'onde électronique  $\psi_{kn}$  s'écrira

alors comme suit :

$$\zeta_{kn}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{kn} \cdot \vec{G} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}. \quad (1.8)$$

La somme s'étend sur tous les vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque. Pour résoudre numériquement ce problème, on limite la base des vecteurs  $\vec{G}$  au-delà d'un certain vecteur dit de coupure  $\vec{G}_c$ . On associe à ce vecteur une énergie cinétique, appelée énergie de coupure  $E_c$ , définie par :

$$E_c = (1/2)|\vec{k} + \vec{G}|^2. \quad (1.9)$$

Plus la fonction d'onde électronique est localisée, plus cette énergie est grande et plus la base utilisée pour le calcul est grande.

### 1.3.2 Pseudopotentiels

Dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [4]. Le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham est remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel.

Il y a plusieurs formalismes possibles pour mettre en œuvre les pseudopotentiels. Nous décrirons tout d'abord le formalisme "norme conservée" qui est le formalisme classiquement utilisé, puis le formalisme PAW qui est apparu durant les années 90 et combine les avantages de plusieurs évolutions majeures de la théorie.

#### 1.3.2.1 Formalisme "norme conservée"

L'introduction des pseudopotentiels à norme conservée est une étape importante vers le traitement efficace des électrons de cœur. L'approche fut développée à la fin des années 70 par Hamann, Schlüter et Chiang [5] et par Kerker [6]. La norme qui doit être conservée est la charge à l'intérieur du rayon de coupure  $r_c$ . En effet, afin d'assurer un potentiel diffuseur équivalent au calcul "tout électron", il faut que la charge à l'intérieur du rayon de coupure  $r_c$  soit la même pour une fonction d'onde "tout électron" et celle "pseudisée".

#### 1.3.2.2 Formalisme PAW

L'idée de la méthode PAW 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 consiste à séparer la fonction d'onde en deux parties :

- Dans une sphère située autour du noyau, appelée sphère PAW, la fonction d'onde oscille rapidement. Elle est développée sur une base d'ondes partielles, calculées par résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé.
- En dehors de la sphère, la fonction d'onde est plus lisse. Elle est développée sur une base d'ondes planes.

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

$$|\psi_c\rangle = |\psi_c^{PS}\rangle + |\phi_c\rangle - |\phi_c^{PS}\rangle. \quad (1.10)$$

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

### 1.3.3 Code de calcul VASP

VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques [7]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrée par Perdew et Zunger [8]. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels de Vanderbilt [9] et ceux de PAW [10]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points  $k$  de la zone de Brillouin. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points  $k$  de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points  $k$  dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack est utilisée [11]. Les effets d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant la fonctionnelle développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [12].

La détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles, reposant sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson [13]. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [14]. A partir de ces forces, l'optimisation de la géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [15] et gradients conjugués [16].

## 1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est une méthode de calcul de la structure électronique implémentée dans le code de calcul VASP. Cette méthode nécessite un certain nombre de paramètres pour la rendre pratique : la taille de la super-cellule (boîte élémentaire utilisée pour le calcul), le maillage de points  $k$  (pour intégrer dans la zone de Brillouin) et l'énergie de coupure, qui limite la taille de la base dans laquelle seront décrites les fonctions d'ondes. Cette paramétrisation se fera dans le prochain chapitre.

# Chapitre 2

## Etude des agrégats binaires MT-S<sub>8</sub>

### 2.1 Introduction

Avant de s'intéresser aux agrégats de soufre S<sub>8</sub> dopés au MT (MT=Sc-Ni), nous allons tout d'abord effectuer des tests de calculs préliminaires sur les propriétés connus des dimères S<sub>2</sub> et MT-S, afin de valider notre méthode de calcul.

### 2.2 Etude préliminaire

Les dimères S<sub>2</sub> et MT-S (MT=Sc-Ni) sont relaxés dans une super-cellule cubique et périodique de côté 15 Å, assez large pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre l'agrégat et son image. Les calculs sont effectués au seul point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. L'énergie totale est convergée avec une tolérance de 10<sup>-6</sup> eV. L'agrégat est relaxé en utilisant la méthode du gradient conjugué, avec une tolérance de 10<sup>-4</sup> eV/Å sur les forces interatomiques.

Afin de choisir le type de pseudopotentiel à utiliser, nous avons optimisé la longueur de liaison du dimère S<sub>2</sub>. Pour cela, nous avons effectué des calculs de minimisation de l'énergie en utilisant deux types de pseudopotentiels : PAW-PBE et PAW-GGA. La figure (2.1) montre que la plus basse énergie correspond à l'approche PAW-PBE. Ainsi, la longueur de liaison du dimère S<sub>2</sub> est celle calculée en utilisant le pseudopotentiel PAW-PBE, ayant pour valeur  $a = 1.90$  Å. Résultat très proche de la mesure expérimentale ( $a = 1.89$  Å) avec une erreur relative de 0.5 %.

L'approche PAW est une approximation de la méthode all-electrons avec des cœurs gelés, ce qui reproduit les potentiels et les densités de charge sans la nécessité de considérer des corrections comme lors de l'utilisation des pseudopotentiels classiques. Les pseudopotentiels utilisés pour notre travail correspondent aux configurations électroniques suivantes : 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup> pour le soufre, 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>1</sup> pour le scandium, 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup> pour le titane, 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>4</sup>4s<sup>1</sup> pour le vanadium, 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup> pour le chrome, 3d<sup>6</sup>4s<sup>1</sup> pour le manganèse, 3d<sup>7</sup>4s<sup>1</sup> pour le fer, 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup> pour le cobalt et en fin 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup> pour le nickel. Il faut noter, que pour le scandium et le vanadium, les états  $p$  sont traités comme des états de valence.

Le choix de l'énergie de coupure adéquate pour un système, est très important pour la précision et le temps de nos calcul. Afin de déterminer celle-ci, nous avons étudié l'évolution de l'énergie totale  $E_0$  en fonction de l'énergie de coupure pour tout les cas étudiés. La figure 2.2, montre qu'une énergie de 400 eV, est largement suffisante pour la convergence de nos calculs.

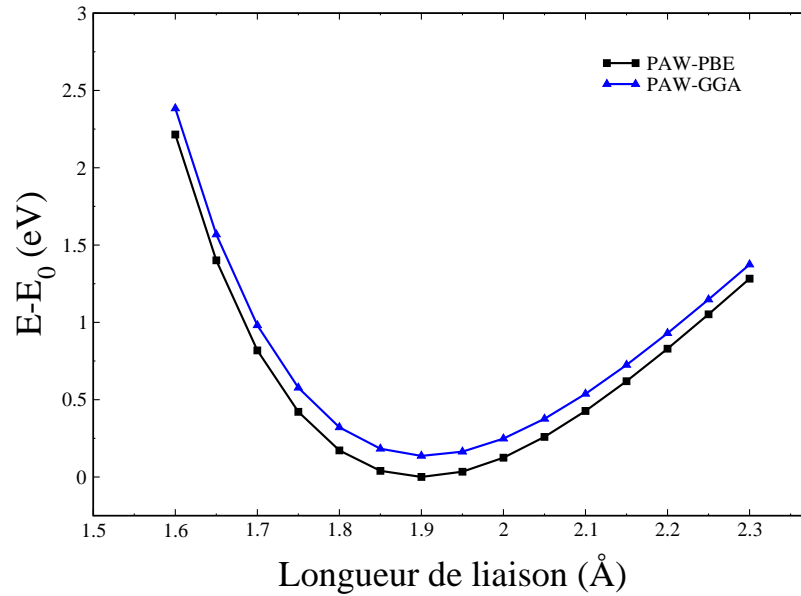


FIGURE 2.1 – *Energie relative à celle de l'état fondamental en fonction de la distance interatomique du dimère S<sub>2</sub>.*

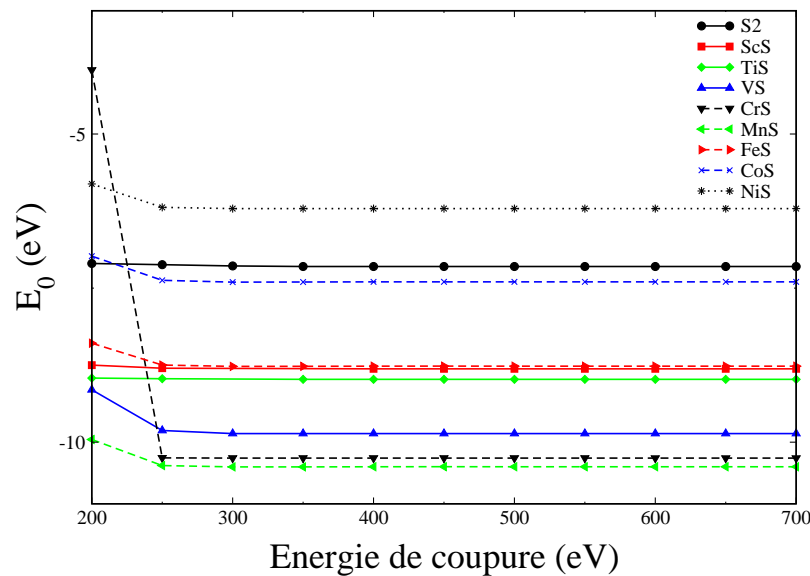


FIGURE 2.2 – *Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes des dimères S<sub>2</sub> et MT-S (MT=Sc-Ni).*

Nous avons calculé la longueur de liaison ( $d$ ), la fréquence de vibration ( $\omega$ ), l'affinité électronique (EA) ainsi que l'énergie de détachement verticale (VDE) pour le dimère S<sub>2</sub>. Nos résultats résumés dans la table 2.1, ont été comparés aux données expérimentales et aux résultats théoriques disponibles. Les détails de calcul des grandeurs EA et VDE seront donnés dans le paragraphe (2.3.2).

Dimère	$d$ (Å)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	EA (eV)	VDE (eV)
S <sub>2</sub>	1.90	724	1.57	1.68
Exp.	1.89 <sup>a</sup>	726 <sup>a</sup>	1.56 ± 0.05 <sup>d</sup>	1.84 ± 0.05 <sup>d</sup>
The.	1.94 <sup>b</sup>	665 <sup>b</sup>	1.54 <sup>c</sup>	1.91 <sup>d</sup>
	1.90 <sup>c</sup>	715 <sup>c</sup>	-	-

<sup>a</sup> Ref. [17], <sup>b</sup> Ref. [18], <sup>c</sup> Ref. [19], <sup>d</sup> Ref. [20].

TABLE 2.1 – Longueurs de liaisons ( $d$ ), fréquence de vibration ( $\omega$ ), affinité électronique (EA) et énergie de détachement verticale (VDE) du dimère S<sub>2</sub>. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) et théoriques (The.) disponibles sont également indiquées.

Comme il a été indiqué avant, la distance interatomique du dimère S<sub>2</sub> est de 1.90 Å, résultat très proche (à 0.5 % près) de la mesure expérimentale (1.89 Å [17]) et théorique (1.94 Å [18], 1.90 Å [19]). De même pour les résultats de la fréquence de vibration (724 cm<sup>-1</sup>), de l'affinité électronique (1.57 eV) et de l'énergie de détachement verticale (1.68 eV) qui sont en bon accord avec les mesures expérimentales respectives (726 cm<sup>-1</sup> [17]), (1.56 ± 0.05 eV [20]), (1.84 ± 0.05 eV [20]) et théoriques (665 cm<sup>-1</sup> [18], 715 cm<sup>-1</sup> [19]), (1.54 eV [19]), (1.91 eV [20]). Nos résultats sont respectivement à 0.3, 0.6 et 9 % par rapport aux données expérimentales.

Pour le dimère FeS, la distance de liaison calculée est de 1.99 Å légèrement différente (à 2.4 %) de la mesure expérimentale (2.04 eV [21]) et la valeur théorique (2.00 eV [19]). Il en va de même pour les résultats de la fréquence de vibration (511 cm<sup>-1</sup>) et de l'énergie de détachement verticale (1.72 eV), sous-estime les mesures expérimentales respectives (540 cm<sup>-1</sup> [22]), (1.85 ± 0.1 eV [23]) et théoriques (537 cm<sup>-1</sup> [19]) et (1.72 eV [19]). Nos résultats sont respectivement à 5.4 et 7.0 % par rapport à l'expérience.

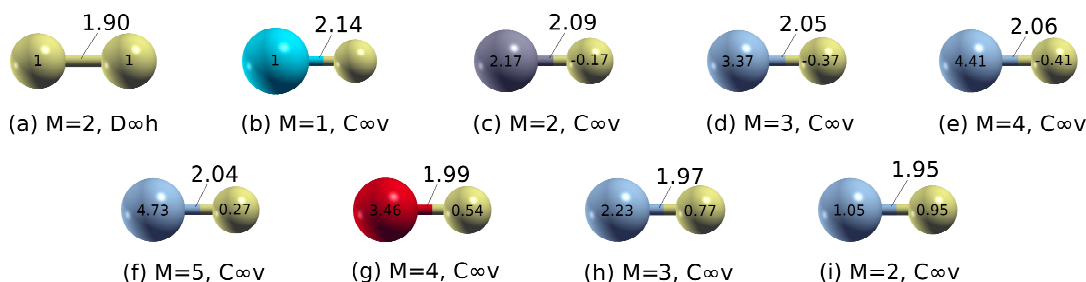


FIGURE 2.3 – Moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueur de liaison ( $\text{Å}$ ) des dimères S<sub>2</sub> et MT-S (MT=Sc-Ni), respectivement.

Nous ne disposons pas de données expérimentales correspondantes au reste des dimères MT-S pour comparaison. Cependant les résultats obtenus en bon accord avec l'expérience, des dimères S<sub>2</sub> et FeS, nous confortent dans la fiabilité des résultats trouvés pour MT-S.

Les structures géométriques des dimères S<sub>2</sub> et MT-S sont portées sur la figure 2.3. Le dimère S<sub>2</sub>, de moment magnétique total de 2  $\mu_B$ , est de symétrie D $\infty$ h. Les dimères MT-S sont de symétrie C $\infty$ v. Le ScS est caractérisé par une longueur de liaison de 2.14 Å et un moment magnétique total de 1  $\mu_B$ , résultant d'un couplage entre l'atome de Sc (1  $\mu_B$ ) et l'atome S qui est dans ce cas non porteur de moment magnétique.

Les dimères TiS, VS et CrS sont caractérisés par des longueurs de liaisons respectives 2.09, 2.05 et 2.06 Å, des moments magnétiques respectifs 2, 3 et 4  $\mu_B$ , résultant de couplage antiferromagnétique entre les atomes Ti (2.17  $\mu_B$ ), V (3.37  $\mu_B$ ) et Cr (4.41  $\mu_B$ ) avec l'atome de soufre portant les moments (-0.17  $\mu_B$ ), (-0.37  $\mu_B$ ) et (-0.41  $\mu_B$ ), respectivement.

Les dimères MnS, FeS, CoS et NiS sont caractérisés par des longueurs de liaisons respectives 2.04, 1.99, 1.97 et 1.95 Å, des moments magnétiques respectifs 5, 4, 3 et 2  $\mu_B$ , résultant du couplage ferromagnétique entre les atomes Mn (4.73  $\mu_B$ ), Fe (3.46  $\mu_B$ ), Co (2.23  $\mu_B$ ) et Ni (1.05  $\mu_B$ ) avec l'atome de soufre portant les moments (0.27  $\mu_B$ ), (0.54  $\mu_B$ ), (0.77  $\mu_B$ ) et (0.95  $\mu_B$ ), respectivement.

Nous remarquons que la longueur de liaison et le moment magnétique porté par chaque atome, dépend fortement du type de l'atome dopant. Nous avons noté un élargissement des longueurs de liaison des dimères MT-S par rapport à celle du dimère S<sub>2</sub>, ainsi qu'une diminution du moment magnétique du MT quand il est associé au soufre, sauf dans le cas du Sc, le moment reste constant. Par contre l'atome de soufre possédant un moment magnétique de 2  $\mu_B$  a subit une diminution ou annulation du moment magnétique en fonction de l'atome dopant.

Nous déduisons que le dopage par un atome MT modifie la structure électronique donc l'état magnétique du dimère S<sub>2</sub>.

## 2.3 Agrégats S<sub>8</sub> et MT-S<sub>8</sub>

L'objectif de cette étude est de chercher les structures géométriques d'équilibre, ainsi que les propriétés électroniques et magnétiques des agrégats MT-S<sub>8</sub> (MT=Sc-Ni), dans leurs états neutres et chargés.

Les structures des isomères de l'octamère S<sub>8</sub> sont obtenues en prenant comme solution de départ, des géométries tirées de la littérature ou construites intuitivement. La recherche des configurations les plus stables, des agrégats MT-S<sub>8</sub>, est faite en considérant l'adsorption du MT sur les différents sites possibles de l'octamère S<sub>8</sub>.

Les géométries de départ sont relaxées, dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les dimères S<sub>2</sub> et MT-S, sauf que cette fois-ci, la tolérance sur les forces interatomiques est de 10<sup>-3</sup> eV/Å et la super-cellule est de côté 20 Å (Fig. 2.4).

Nous ne disposons pas des données expérimentales et théoriques des agrégats MT-S<sub>8</sub> pour comparaison. Cependant, le bon accord entre les résultats de nos calculs et les mesures expérimentales disponibles concernant certaines propriétés électroniques de l'octamère S<sub>8</sub>, donnera plus de crédit aux structures géométriques optimisées des agrégats S<sub>8</sub> et MT-S<sub>8</sub>. Comme nous allons le montrer par les résultats suivants.

Nous rapportons dans la table 2.2 les résultats de nos calculs, concernant la longueur de liaison  $d$ , la fréquence de vibration ( $\omega$ ), l’affinité électronique adiabatique (AEA), l’énergie de détachement verticale (VDE), l’énergie d’attachement verticale (VAE), le potentiel d’ionisation adiabatique (AIP) et le potentiel d’ionisation vertical (VIP), pour l’octamère S<sub>8</sub>. Nos résultats ont été comparés aux données expérimentales et aux résultats théoriques disponibles. Nous donnerons la signification physique de chaque grandeur calculée ici, ainsi que la méthode de calcul dans le paragraphe (2.3.2).

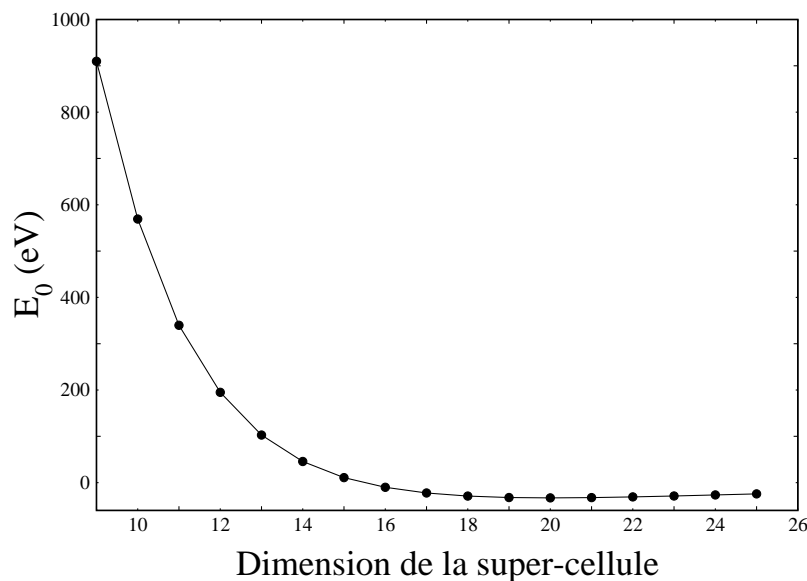


FIGURE 2.4 – Variation de l’énergie totale en fonction de la dimension de la super-cellule pour l’octamère S<sub>8</sub>.

Agrégats	$d$ (Å)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	AEA (eV)	VDE (eV)	VAE (eV)	AIP (eV)	VIP (eV)
S <sub>8</sub>	2.060	472	1.67	2.57	1.13	8.44	8.66
Exp.	2.055 <sup>a</sup>	475 <sup>c</sup>	-	3.87 <sup>e</sup>	-	9.04 <sup>f</sup>	9.04 <sup>j</sup>
The.	2.108 <sup>b</sup>	-	2.02 <sup>d</sup>	3.06 <sup>d</sup>	1.25 <sup>d</sup>	8.99 <sup>d</sup>	9.48 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Ref. [24], <sup>b</sup> Ref. [25], <sup>c</sup> Ref. [26], <sup>d</sup> Ref. [27], <sup>e</sup> Ref. [20], <sup>f</sup> Ref. [28], <sup>j</sup> Ref. [29].

TABLE 2.2 – Longueurs de liaisons ( $d$ ), fréquence de vibration ( $\omega$ ), affinité électronique adiabatique (AEA), énergie de détachement verticale (VDE), énergie d’attachement verticale (VAE), potentiel d’ionisation adiabatique (AIP) et potentiel d’ionisation vertical (VIP) de l’octamère S<sub>8</sub>. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) et théoriques (The.) disponibles sont également indiquées.

La longueur de liaison calculée pour l’octamère S<sub>8</sub> (2.060 Å) est en très bon accord avec la mesure expérimentale (à 0.2 %) et le résultat théorique (2.055 Å [24]), (2.108 Å [25]) respectivement. La fréquence de vibration calculé (472 cm<sup>-1</sup>) est également en bon accord avec la mesure expérimentale (475 cm<sup>-1</sup> [26]) avec une erreur de 0.6 %. Pour l’AEA et l’VAE, les résultats de nos calculs (1.67, 1.13 eV, respectivement) sont sous-estimés par rapport aux données théoriques

(2.02 et 1.25 eV [27]). La valeur calculée de l'VDE (2.57 eV) est à 33 % comparée à la mesure expérimentale (3.87 eV [20]), il en va de même pour le résultat théorique qui est de 3.06 eV [27]. Quant aux valeurs calculées du AIP (8.44 eV) et du VIP (8.66 eV) sont très proches des résultats trouvés expérimentalement (9.04 eV [28]), (9.04 eV [29]) et théoriquement (8.99, 9.48 eV [27]). Nos résultats sont à 6.6 et 4.2 % par rapport à l'expérience.

Il faudra noter que, d'un point de vue théorique, en raison des différentes approximations introduites dans les méthodes de calculs utilisées, il existe en général des écarts importants entre les résultats théoriques et les mesures expérimentales.

### 2.3.1 Propriétés structurales

La détermination des structures à l'état d'équilibre constitue la première étape de notre étude. Toutes les propriétés électroniques et magnétiques sont reliées à la distribution des atomes dans laquelle est répartie la densité électronique. L'une des principales difficultés à la fois expérimentale et théorique dans l'identification de cette dernière est la présence d'une diversité d'isomères de très basses énergies, qui sont présent pour la même composition et la même taille de l'agrégat.

Il faut noter que, dans un calcul utilisant la méthode des pseudopotentiels, l'énergie totale n'est plus significative. La valeur de l'énergie totale est beaucoup plus petite car seuls les électrons de valence sont considérés. Les différences d'énergie uniquement ont une signification physique.

Pour chaque isomère MT-S<sub>8</sub>, nous allons décrire les géométries optimisées de l'état fondamental et des trois isomères les plus stables. Nous précisons les énergies relatives à l'état fondamental, les groupes ponctuels de symétrie, les moments magnétiques totaux et locaux ainsi que les longueurs de liaisons. Les propriétés électroniques et magnétiques correspondantes seront discutées dans les prochains paragraphes.

**L'octamère S<sub>8</sub><sup>-0/+</sup>** : les structures géométriques des isomères de l'octamère S<sub>8</sub>, sont illustrées par la figure 2.5. La structure la plus stable (a) est de symétrie D<sub>4d</sub>. Ce résultat est en bon accord avec l'expérience [24, 30] et les prédictions théoriques [31].

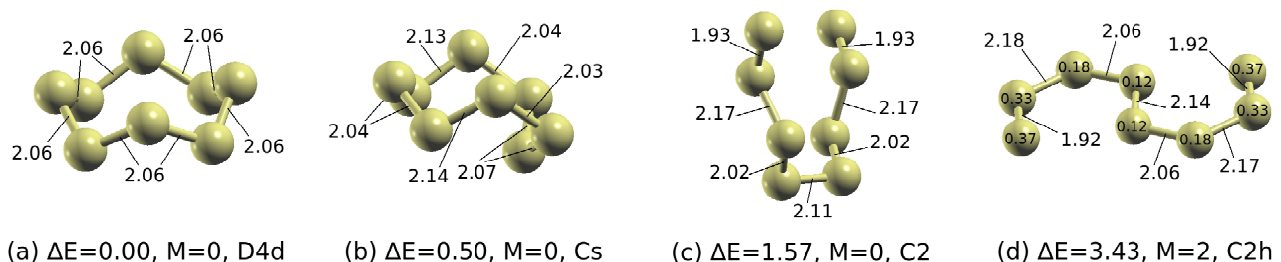


FIGURE 2.5 – *Energie relative à celle de l'état fondamental  $\Delta E$  (eV), moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{\AA}$ ), des structures optimisées des isomères de l'octamère S<sub>8</sub><sup>0</sup>.*

La longueur de liaison entre deux atomes de soufre, dans S<sub>8</sub>, est relativement grande (2.06 Å) par rapport à celle du dimère S<sub>2</sub> (1.90 Å), confirmant ainsi l'absence du processus de dimérisation

observé dans certains types d'agrégats. La structure (b) est de symétrie  $C_s$ , se situe à une énergie de 0.50 eV. Ici également, la plus petite longueur de liaison est de 2.03 Å, relativement loin de celle du dimère S<sub>2</sub>. Nous avons noté que les deux premières structures (a) et (b) sont sous forme d'anneau. L'isomère (c) se situe à une énergie de 1.57 eV et possède une symétrie C<sub>2</sub>. Les trois premières structures sont non-magnétiques (moments locaux nuls). La structure (d), de symétrie C<sub>2h</sub> et de moment magnétique 2  $\mu_B$ , se situe à une énergie de 3.43 eV. Les deux dernières structures sont sous forme de chaîne.

Nous avons noté que les isomères (a), (b) et (c) sont non-magnétiques, alors que l'isomère (d) est magnétique. Cela peut être attribué à la diminution du nombre de coordinence des atomes de soufre qui donnera lieu à des moments magnétiques locaux, très faibles sur les atomes de soufre.

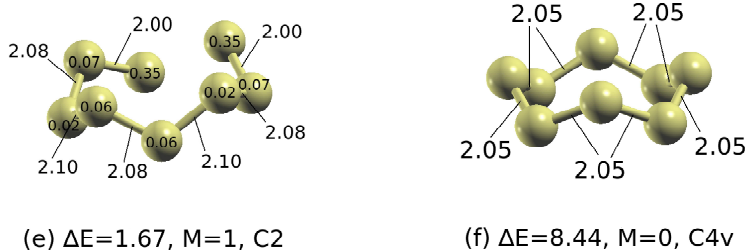


FIGURE 2.6 – Structures géométriques des agrégats S<sub>8</sub><sup>-/+</sup>, repérées par le moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å).

La géométrie de l'état fondamental de S<sub>8</sub><sup>-</sup> (Fig. 2.6(e)) est semblable à celle de l'état neutre correspondant (Fig. 2.5(a)). Cependant, il y a eu une rupture d'une liaison atomique, donc une diminution du nombre de coordinence pour deux atomes de soufre. Ce qui a donné lieu à un moment magnétique de 1  $\mu_B$  à l'état anionique alors qu'il était nul dans l'état neutre, à dû aussi au changement de la symétries de D<sub>4d</sub> vers C<sub>2</sub>. La forme de la structure S<sub>8</sub><sup>+</sup>, non-magnétique, est identique à celle de l'état neutre. Néanmoins, nous avons noté un changement de la symétrie de D<sub>4d</sub> vers C<sub>4v</sub> (Fig. 2.6(f)).

Le résultat le plus important que l'on puisse tirer de cette partie, est l'absence de l'effet de dimérisation. Nous pouvons également noter que le moment magnétique total de l'agrégat est fortement influencé par sa structure, à chaque fois qu'il ya une fermeture géométrique (anneau), le moment magnétique s'annule complètement. Il est aussi très sensible à la nature de l'atome MT dopant.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à l'agrégat S<sub>8</sub> dopagé avec un seul atome MT (MT=Sc-Ni), en cherchant les structures géométriques les plus stables. Les états anionique et cationique sont considérés afin d'analyser l'évolution des propriétés électroniques, notamment le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique.

En raison de la différence d'électronégativité entre les éléments chimiques étudiés, on s'attend à un transfert de charge, ce qui conduira à des propriétés différentes de celles des agrégats de soufre pur.

**L'agrégat ScS<sub>8</sub><sup>-/0/+</sup>** : les quatre premiers isomères de l'agrégat ScS<sub>8</sub> sont représentés par la figure 2.7. Les isomères (a) et (c) sont de symétrie C<sub>s</sub> alors que les structures (b) et (d) sont antisymétriques. Les agrégats (b), (c) et (d) se situent à des énergies de 0.24, 1.44 et 1.50 eV par rapport à l'état fondamental (a). Nous avons noté un moment magnétique total de 1 μ<sub>B</sub> sur les quatre isomères du ScS<sub>8</sub>, alors que l'octamère S<sub>8</sub> est non-magnétique (Fig. 2.5(a)).

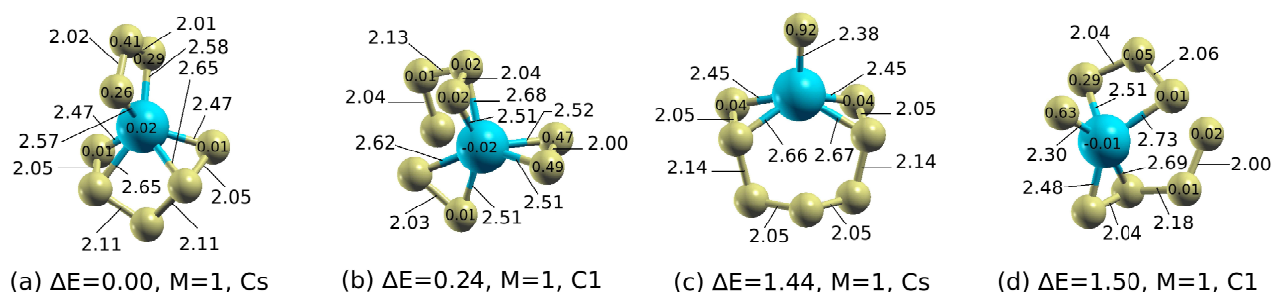


FIGURE 2.7 – *Energie relative à celle de l'état fondamental  $\Delta E$  (eV), moment magnétique total  $M$  (μ<sub>B</sub>), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères de l'agrégat ScS<sub>8</sub><sup>0</sup>.*

Pour le ScS<sub>8</sub><sup>-</sup>, une structure géométrique antisymétrique comparée à l'état neutre ayant une symétrie C<sub>s</sub> a été trouvée. Nous avons noté l'absence du magnétisme pour cet état (Fig. 2.8(e)). La structure géométrique de l'état cationique est de même symétrie que l'état neutre (C<sub>s</sub>), qui est également devenu non-magnétique (Fig. 2.8(f)).

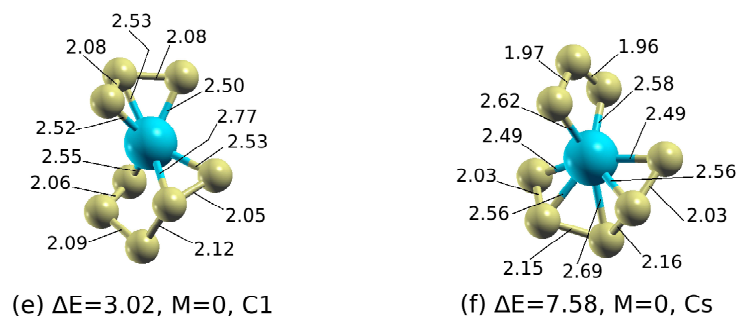


FIGURE 2.8 – *Structures géométriques des agrégats ScS<sub>8</sub><sup>-/+</sup>, repérées par le moment magnétique total  $M$  (μ<sub>B</sub>), le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å).*

**L'agrégat TiS<sub>8</sub><sup>-/0/+</sup>** : l'état fondamental de l'agrégat TiS<sub>8</sub> est antisymétrique (Fig. 2.9(a)), ainsi que l'isomère (c) situé à une énergie de 0.63 eV, alors que les structures géométriques (b) et (d) ont les symétries respectives C<sub>2</sub> et C<sub>s</sub> et se situent aux énergies 0.40 et 0.97 eV. Toutes les structures trouvées pour cet isomère sont non-magnétiques.

Nous avons obtenu une structure géométrique antisymétrique pour TiS<sub>8</sub><sup>-</sup> (Fig. 2.10(e)), similaire à celle de l'état neutre à quelques distorsions près. Nous avons noté la rupture d'une liaison entre deux atomes de soufre et la formation d'une autre liaison atomique entre le soufre et le titane. Ce réarrangement atomique conduit à un moment magnétique de 1 μ<sub>B</sub> pour l'état anionique qui était nul à l'état neutre. Les mêmes remarques ont été mentionnées pour l'état cationique (Fig. 2.10(f)).

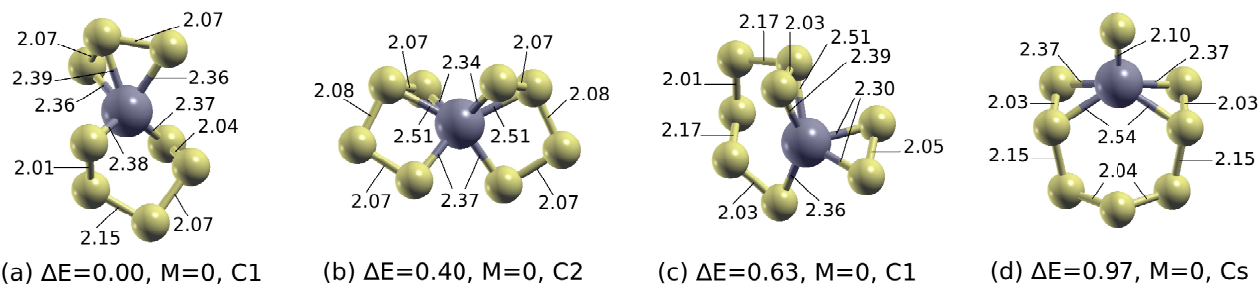


FIGURE 2.9 – *Energie relative à celle de l'état fondamental  $\Delta E$  (eV), moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ), des structures optimisées des isomères de l'agrégat  $TiS_8^0$ .*

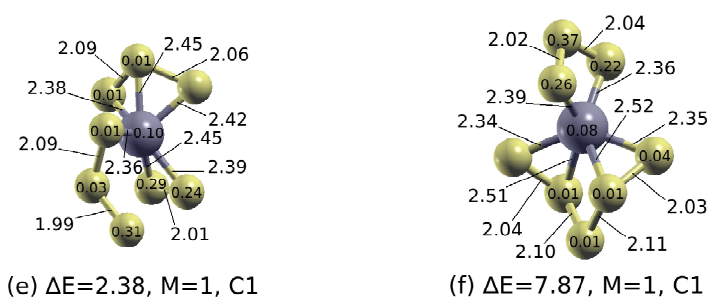


FIGURE 2.10 – *Structures géométriques des agrégats  $TiS_8^{-/+}$ , repérées par le moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ).*

**L'agrégat  $VS_8^{-/0/+}$**  : pour cet agrégat, nos calculs ont convergé vers des structures ayant un moment magnétique total de  $1 \mu_B$  (Fig. 2.11). Sur les quatre structures trouvées, le moment magnétique est principalement porté par l'atome de vanadium ( $0.92$ ,  $0.98$ ,  $1.06$  et  $1.11 \mu_B$ ). L'isomère (a) possède une symétrie  $C_1$ . Les structures (b), (c) et (d) se situent aux énergies relatives de  $0.29$ ,  $0.47$  et  $0.93$  eV et possèdent les symétries respectives  $C_s$ ,  $C_s$  et  $D_2$ .

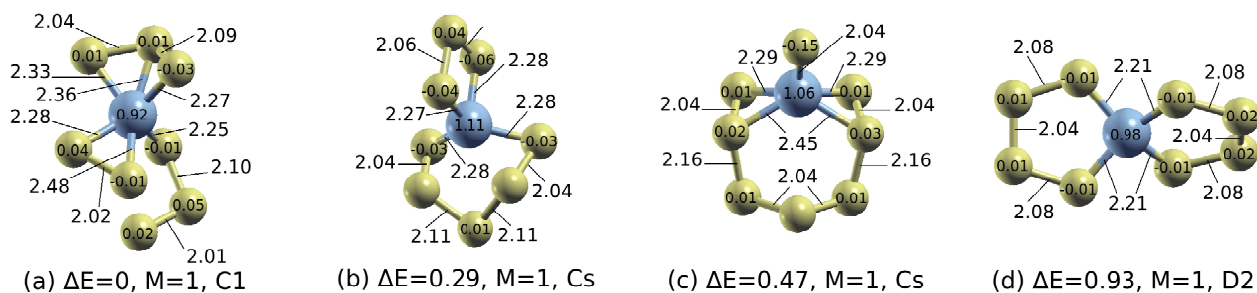


FIGURE 2.11 – *Energie relative à celle de l'état fondamental  $\Delta E$  (eV), moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ), des structures optimisées des isomères de l'agrégat  $VS_8^0$ .*

La structure de l'état fondamental de l'anion  $VS_8^-$  est identique à celle trouvée pour l'état neutre, du point de vue de la forme et de la symétrie. Cependant, le moment magnétique est nul (Fig. 2.12(e)). Pour le  $VS_8^+$ , nous avons remarqué une augmentation du nombre de coordinence

des atomes de soufre, ce qui a conduit à l'annulation du moment magnétique sur la structure cationique (Fig. 2.12(f)).

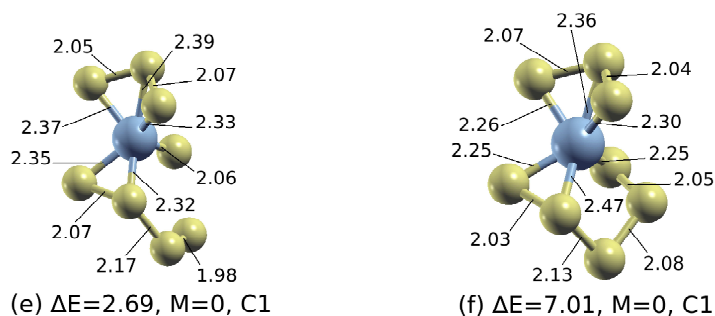


FIGURE 2.12 – Structures géométriques des agrégats  $VS_8^{+/+}$ , repérées par le moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ).

**L'agrégat  $CrS_8^{-/0/+}$**  : la structure la plus stable pour cet agrégat est de symétrie  $C_s$  portant un moment magnétique total de  $2 \mu_B$  (Fig. 2.13(a)). Les trois premiers isomères sont situés aux énergies respectives de 0.31, 0.56 et 1.15 eV. Les structures (b) et (d) sont antisymétriques alors que l'agrégat (c) a la même symétrie que celle de l'état fondamental ( $C_s$ ). Les trois isomères portent soit un moment magnétique total de  $2 \mu_B$  ou de  $4 \mu_B$ .

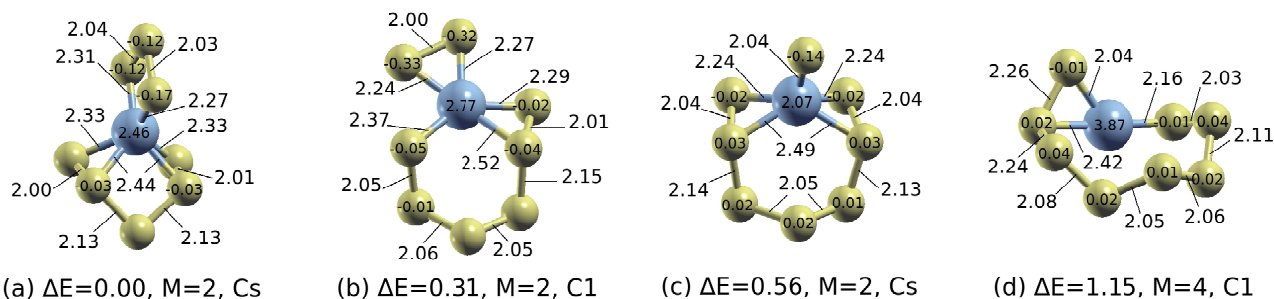


FIGURE 2.13 – Energie relative à celle de l'état fondamental  $\Delta E$  (eV), moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ), des structures optimisées des isomères de l'agrégat  $CrS_8^0$ .

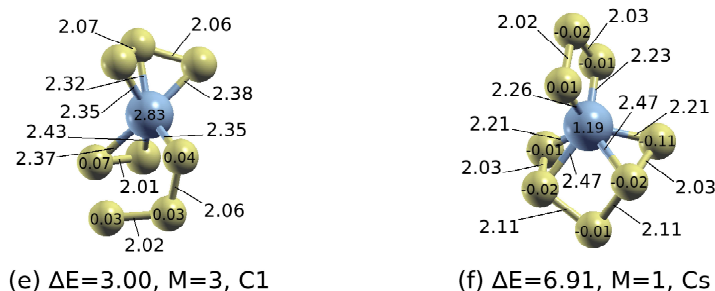


FIGURE 2.14 – Structures géométriques des agrégats  $CrS_8^{+/+}$ , repérées par le moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), la groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ).

La structure géométrique du CrS<sub>8</sub><sup>-</sup> est complètement distordue par rapport à celle de l'état neutre, antisymétrique, ayant un moment magnétique de 3  $\mu_B$  (Fig. 2.14(e)). Alors que la structure du CrS<sub>8</sub><sup>+</sup> demeure la même que celle trouvée à l'état neutre, avec un moment magnétique total de 1  $\mu_B$  (Fig. 2.14(f)).

**L'agrégat MnS<sub>8</sub><sup>-/0/+</sup>** : les structures géométriques de l'état fondamental (a) et des trois premiers isomères (b), (c) et (d) de l'agrégat MnS<sub>8</sub>, sont portées sur la figure 2.15. Les isomères se situent à des énergies très voisines. Les trois structures sont situés aux énergies 0.02, 0.03 et 0.25 eV. La structure (b) est de symétrie D<sub>2</sub>, ayant un moment magnétique de 1  $\mu_B$ . Les deux autres isomères (c) et (d), ainsi que l'état fondamental sont antisymétriques, portant des moments magnétiques de 3  $\mu_B$ . Le moment magnétique total est essentiellement porté par l'atome de manganèse (2.82, 2.12, 2.99 et 3  $\mu_B$ ), avec des moments, très faibles, sur les atomes de soufre.

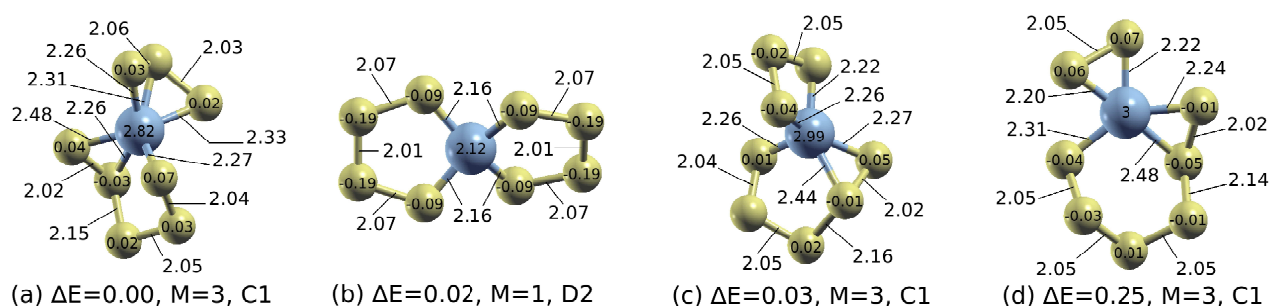


FIGURE 2.15 – *Energie relative à celle de l'état fondamental  $\Delta E$  (eV), moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{\AA}$ ), des structures optimisées des isomères de l'agrégat MnS<sub>8</sub><sup>0</sup>.*

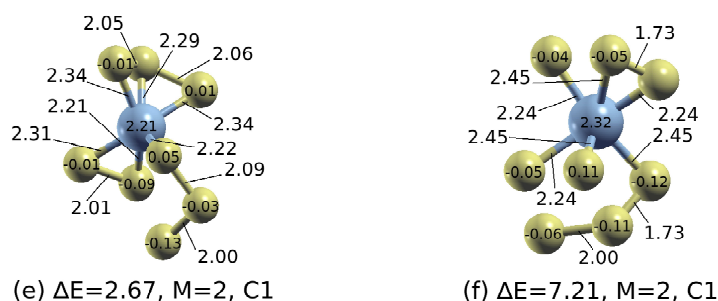


FIGURE 2.16 – *Structures géométriques des agrégats MnS<sub>8</sub><sup>-/+</sup>, repérées par le moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{\AA}$ ).*

La géométrie optimisée du MnS<sub>8</sub><sup>-</sup> est très semblable à celle de l'état neutre (Fig. 2.16(e)). Tandis que la structure du MnS<sub>8</sub><sup>+</sup> (Fig. 2.16(f)) a subi un changement radical par rapport à celle de l'état neutre. La diminution du nombre de coordination d'un atome de soufre, pour les structures anionique et cationique a conduit à une diminution du moment magnétique de 2  $\mu_B$ , alors qu'il était 3  $\mu_B$  à l'état neutre (Fig. 2.15(a)).

**L'agrégat FeS<sub>8</sub><sup>-/0/+</sup>** : cet agrégat a été trouvé plus stable dans une structure géométrique complètement différente de celles trouvées pour les agrégats étudiés précédemment (Fig. 2.17(a)).

L'état fondamental (a), ainsi que les isomères (c) et (d) sont de symétries respectives D<sub>2</sub>, C<sub>s</sub> et C<sub>s</sub> alors que l'isomère (b) est antisymétrique. Leurs énergies relatives sont respectivement 0.16, 0.62 et 0.93 eV, portant des moments magnétiques de 2 μ<sub>B</sub>, principalement localisés sur les atomes de fer.

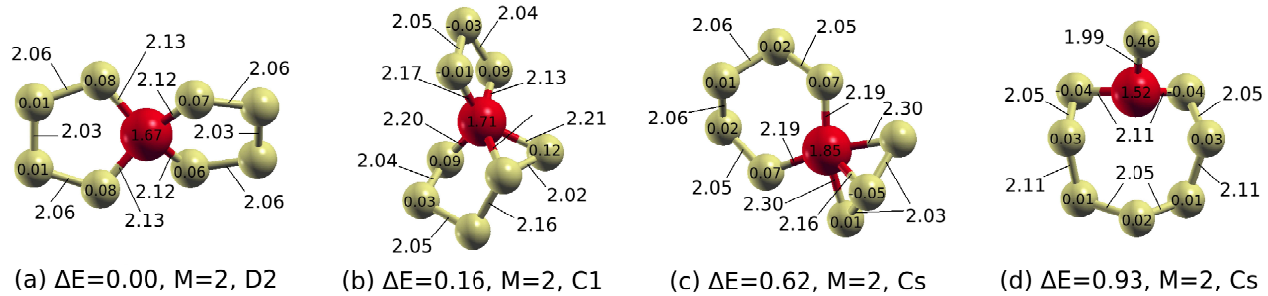


FIGURE 2.17 – *Energie relative à celle de l'état fondamental*  $\Delta E$  (eV), *moment magnétique total*  $M$  (μ<sub>B</sub>), *groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons* (Å), *des structures optimisées des isomères de l'agrégat FeS<sub>8</sub><sup>0</sup>.*

Les structures des états anionique et cationique de l'agrégat FeS<sub>8</sub> sont identiques, du point de vue de la forme et de la symétrie, à celle de l'état neutre. Nous avons noté une augmentation du moment magnétique à 3 μ<sub>B</sub> pour FeS<sub>8</sub><sup>-</sup> (Fig. 2.18(e)) et une diminution à 1 μ<sub>B</sub> pour FeS<sub>8</sub><sup>+</sup> (Fig. 2.18(f)).

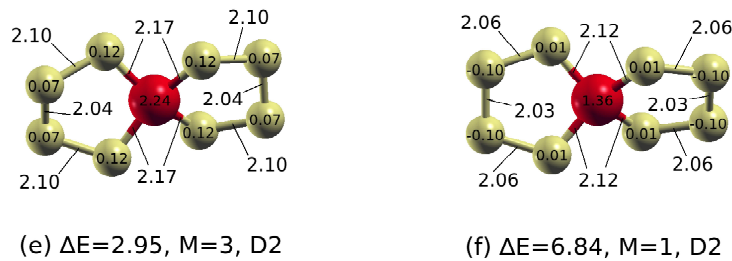


FIGURE 2.18 – *Structures géométriques des agrégats FeS<sub>8</sub><sup>-/+</sup>, repérées par le moment magnétique total*  $M$  (μ<sub>B</sub>), *le groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons* (Å).

**L'agrégat CoS<sub>8</sub><sup>-/0/+</sup>** : la figure 2.19 illustre l'état fondamental ainsi que les trois premiers isomères de l'agrégat CoS<sub>8</sub>. L'état le plus stable est antisymétrique, de moment magnétique total 1 μ<sub>B</sub>. Les isomères (b), (c) et (d) sont aux énergies relatives 0.09, 0.12 et 0.55 eV, portant des moments magnétiques de 2 et 1 μ<sub>B</sub>, respectivement. Même dans ce cas, le moment magnétique total, provient du moment localisé sur l'atome de cobalt (0.66, 0.90, 0.50 et 0.73 μ<sub>B</sub>) avec une contribution très faible des atomes de soufre.

Pour le CoS<sub>8</sub><sup>-</sup> (Fig. 2.20(e)), la structure géométrique est identique à celle de l'état fondamental (Fig. 2.19a). L'augmentation du nombre de coordination d'un atome de soufre, dans la structure de CoS<sub>8</sub><sup>+</sup> (Fig. 2.20(f)) a conduit à l'annulation du moment magnétique total.

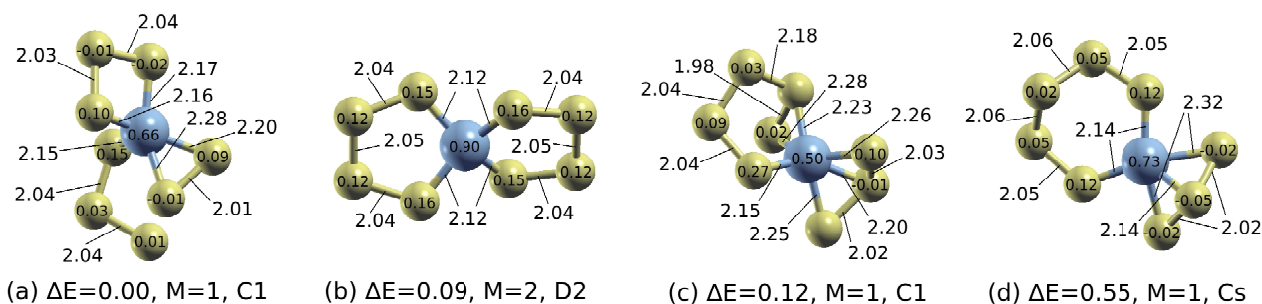


FIGURE 2.19 – *Energie relative à celle de l'état fondamental  $\Delta E$  (eV), moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ), des structures optimisées des isomères de l'agrégat  $\text{CoS}_8^0$ .*

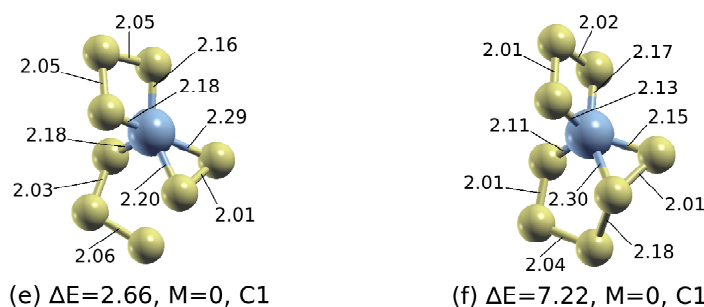


FIGURE 2.20 – *Structures géométriques des agrégats  $\text{CoS}_8^{-/+}$ , repérées par le moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), le groupe ponctuel de symétrie et la longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ).*

**L'agrégat  $\text{NiS}_8^{-/0/+}$  :** l'état fondamental (a) ainsi que le premier (b) et le deuxième (c) isomères de cet agrégat ont été trouvés dans les mêmes formes de structures que l'agrégat  $\text{FeS}_8$  et de mêmes symétries (Fig. 2.21). La structure la plus stable possède un moment magnétique total de  $2 \mu_B$ , identique à celui trouvé pour l'agrégat  $\text{FeS}_8$ .

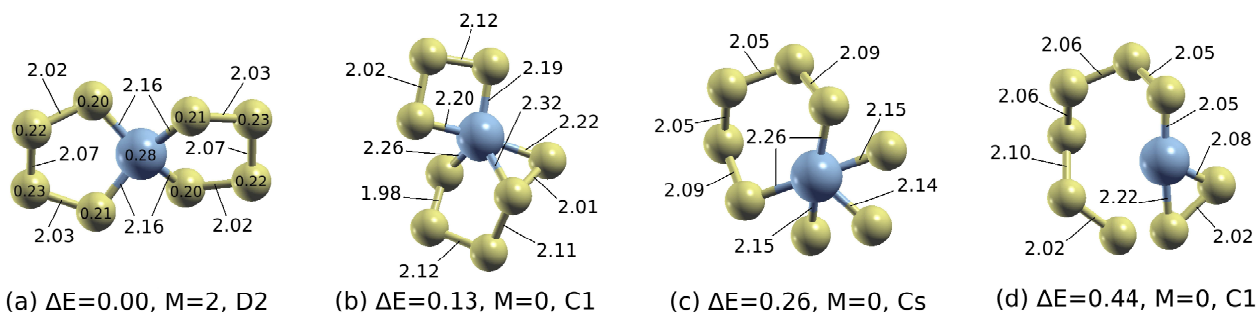


FIGURE 2.21 – *Energie relative à celle de l'état fondamental  $\Delta E$  (eV), moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ), des structures optimisées des isomères de l'agrégat  $\text{NiS}_8^0$ .*

Une ressemblance remarquable a été notée entre les isomères des agrégats  $\text{FeS}_8$  et  $\text{NiS}_8$ , de même pour les états chargés des deux agrégats. Les structures anionique (Fig. 2.22(e)) et cationique (Fig. 2.22(f)) de l'agrégat  $\text{NiS}_8$  sont identiques à celle de l'état neutre. Le moment magnétique devient  $1 \mu_B$  pour  $\text{NiS}_8^{-/+}$  alors qu'il était  $2 \mu_B$  à l'état neutre.

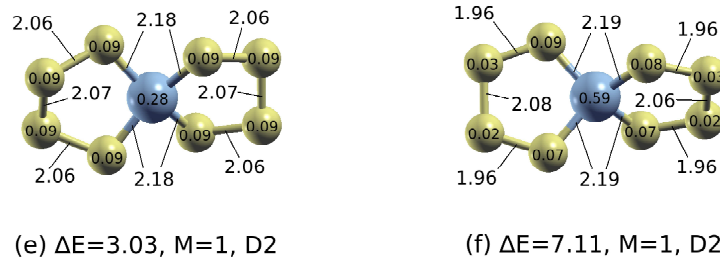


FIGURE 2.22 – Structures géométriques des agrégats  $NiS_8^{+/}$ , repérées par le moment magnétique total  $M$  ( $\mu_B$ ), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons ( $\text{Å}$ ).

Nous pouvons tirer comme conclusion, que le dopage de l’octamère S<sub>8</sub> par un seul atome MT, donne lieu à des modifications structurales notables. L’atome MT est situé au centre de l’agrégat. Le dopage induit une absence de symétrie dans le cas des agrégats dopés par Ti, V, Mn et Co. Alors que les agrégats ScS<sub>8</sub> et CrS<sub>8</sub> sont de symétrie C<sub>s</sub>, les agrégats FeS<sub>8</sub> et NiS<sub>8</sub> sont de symétrie D<sub>2</sub>.

Nous avons également noté que la structure de l’octamère S<sub>8</sub> qui était non-magnétique s’est transformée en structures magnétiques dans la plus part des cas de dopage. Nous avons remarqué l’absence du magnétisme, uniquement dans l’agrégat TiS<sub>8</sub>. Nous pouvons tirer comme conclusion que le dopage modifie l’état magnétique et la distribution des moments magnétiques dans les agrégats.

Les structures trouvées des agrégats MT-S<sub>8</sub>, sont caractérisées par l’absence du processus de dimérisation, comme dans le cas des agrégats S<sub>8</sub>.

Dans certains cas, les structures chargées présentent de légères distorsions géométriques par rapport à leurs homologues neutres. L’agrégat à l’état anionique est plus stable que celui-ci de l’état neutre.

## 2.3.2 Propriétés électroniques

L’effet du dopage par un MT, sur les relaxations des agrégats S<sub>8</sub>, sera discuté à travers l’évolution de l’énergie de liaison, de l’affinité électronique, du potentiel d’ionisation, de la dureté chimique ainsi que le potentiel chimique que donne le calcul de l’électronégativité et la gap Homo-Lumo des ces agrégats. Ce sont tous ces points que nous essayerons d’éclaircir dans le paragraphe suivant.

### 2.3.2.1 Energie de liaison

L’énergie de liaison est une propriété électronique importante, qui nous renseigne sur la stabilité d’une structure par rapport à une autre. Elle représente l’énergie qu’il faut fournir au système pour son dissociation complète. Elle est donnée par :

$$E_l(MT - S_n) = [nE(S) + E(MT) - E(MT - S_n)]/(n + 1). \quad (2.1)$$

où  $n$  représente le nombre d'atomes de soufre,  $E(S)$ ,  $E(MT)$  et  $E(MT - S_n)$  sont l'énergie totale de l'atome de soufre, l'énergie totale du MT et l'énergie totale de l'agrégat dopé.

L'évolution de l'énergie de liaison par atome, des agrégats MT-S<sub>8</sub>, est illustrée sur la figure 2.23. Nous constatons que l'énergie de liaison des agrégats dopés par un atome MT est plus grande par rapport à celle de l'octamère S<sub>8</sub> qui est de 3.17 eV/atome, indiquant ainsi que l'adsorption d'un MT augmente la stabilité des agrégats dopés.

Comme conclusion, nous pouvons dire que l'adsorption de l'atome MT donne lieu à l'augmentation de l'énergie de liaison des agrégats MT-S<sub>8</sub>, comparée à celle de l'octamère S<sub>8</sub>, donc renforce leur stabilité.

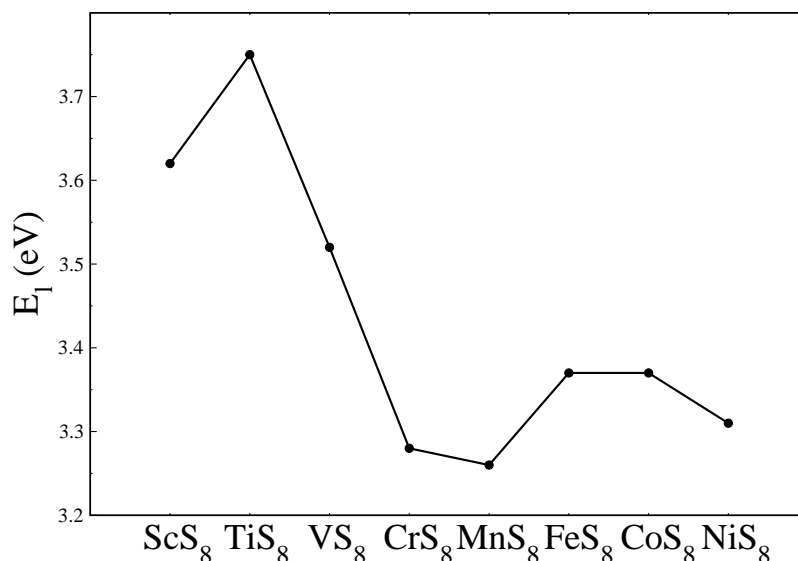


FIGURE 2.23 – Energie de liaison par atome ( $E_l$ ) des isomères les plus stables des agrégats MT-S<sub>8</sub>, MT=(Sc-Ni), respectivement.

### 2.3.2.2 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 MT-S<sub>8</sub> étudiés.

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 :

$$AEA = E_t^{(0)}(\text{Geom.Optim.Neutre}) - E_t^{(-)}(\text{Geom.Optim.Anion}). \quad (2.2)$$

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 :

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

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 :

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

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

$$\langle EA \rangle = \frac{1}{3} (E(AEA) + E(VDE) + E(VAE)). \quad (2.5)$$

Nous avons porté l'évolution de l'AEA, l'VDE et l'VAE sur la figure 2.24. Les trois courbes montrent une tendance d'oscillation similaire.

Le dopage par un atome MT augmente l'AEA, l'VDE et l'VAE des agrégats MT-S<sub>8</sub> par rapport à celles de l'octamère S<sub>8</sub>, données respectivement par 1.67, 2.57 et 1.13 eV. Donc le dopage augmente la stabilité de ces agrégats lors du processus de réduction.

### 2.3.2.3 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 :

$$AIP = E_t^{(+)}(\text{Geom.Optim.cation}) - E_t^{(0)}(\text{Geom.Optim.neutre}). \quad (2.6)$$

Le VIP est définie comme étant égal à 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 :

$$VIP = E_t^{(+)}(\text{Geom.Optim.neutre}) - E_t^{(0)}(\text{Geom.Optim.neutre}). \quad (2.7)$$

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

$$\langle IP \rangle = \frac{1}{2} (E(AIP) + E(VIP)). \quad (2.8)$$

Les résultats de calculs du AIP et du VIP sont présentés sur la figure 2.24(b). Nous remarquons que les deux courbes montrent une tendance d'oscillation similaire, présentant les mêmes maxima locaux au TiS<sub>8</sub>, MnS<sub>8</sub> et CoS<sub>8</sub> ce qui explique la stabilité accrue de TiS<sub>8</sub>, MnS<sub>8</sub> et CoS<sub>8</sub> par rapport au reste des agrégats étudiés.

Le dopage par un atome MT diminue le AIP et VIP des agrégats MT-S<sub>8</sub> comparés à celles de l'octamère S<sub>8</sub>, données respectivement par 8.44, 8.66 eV, ce qui les rend moins réactifs, donc plus stables.

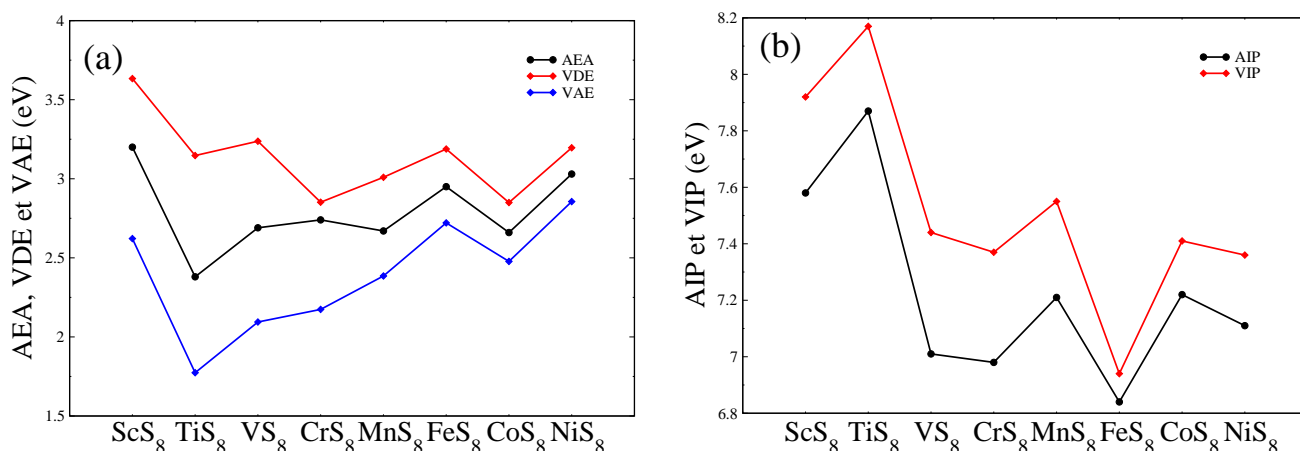


FIGURE 2.24 – (a) Affinité électronique adiabatique (AEA), énergie de détachement verticale (VDE) et énergie d'attachement verticale (VAE), (b) potentiel d'ionisation adiabatique (AIP) et potentiel d'ionisation vertical (VIP) des isomères les plus stables des agrégats MT-S<sub>8</sub>, MT=(Sc-Ni), respectivement.

En général, le dopage de S<sub>8</sub> avec un atome MT réduit le potentiel d'ionisation et augmente l'affinité électronique du MT-S<sub>8</sub>.

### 2.3.2.4 Réactivité chimique

Le potentiel chimique  $\mu$  (l'opposé de l'électronégativité  $\chi$ ) 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 [32, 33] :

$$\mu = -\chi = -\frac{1}{2}(IP + EA). \quad (2.9)$$

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

$$\eta = \frac{1}{2}(IP - EA). \quad (2.10)$$

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  $\sigma$  comme étant l'inverse de  $\eta$  [32] :

$$\sigma = 1/\eta. \quad (2.11)$$

Nous avons présenté sur le table 2.3 les résultats des calculs de  $\langle EA \rangle$ ,  $\langle IP \rangle$ ,  $\mu$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  et  $\sigma$ . L'octamère S<sub>8</sub> possède une dureté chimique plus grande que celle des agrégats dopés. C'est à dire que l'octamère S<sub>8</sub> est moins réactif par rapport aux agrégats dopés.

L'électronégativité diminue sous l'effet du dopage à l'exception du ScS<sub>8</sub> et TiS<sub>8</sub>, tandis que la dureté chimique diminue. Ce qui se traduit par une augmentation de la mollesse chimique.

Agrégat	$\langle EA \rangle$	$\langle IP \rangle$	$\mu$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\sigma$ (eV <sup>-1</sup> )
S <sub>8</sub>	1.79	8.55	-5.17	5.17	3.38	0.30
ScS <sub>8</sub>	3.15	7.75	-5.45	5.45	2.30	0.43
TiS <sub>8</sub>	2.43	8.03	-5.23	5.23	2.80	0.36
VS <sub>8</sub>	2.67	7.23	-4.95	4.95	2.28	0.44
CrS <sub>8</sub>	2.59	7.18	-4.89	4.89	2.30	0.43
MnS <sub>8</sub>	2.69	7.38	-5.04	5.04	2.35	0.43
FeS <sub>8</sub>	2.95	6.89	-4.92	4.92	1.97	0.51
CoS <sub>8</sub>	2.66	7.32	-4.99	4.99	2.33	0.43
NiS <sub>8</sub>	3.03	7.23	-5.13	5.13	2.10	0.48

TABLE 2.3 – Affinité électronique  $\langle EA \rangle$ , potentiel d'ionisation  $\langle IP \rangle$ , potentiel chimique ( $\mu$ ), électronégativité ( $\chi$ ), dureté chimique ( $\eta$ ) et mollesse chimique ( $\sigma$ ) des isomères les plus stables des agrégats S<sub>8</sub> et MT-S<sub>8</sub>, MT=(Sc-Ni).

### 2.3.2.5 Gap homo-lumo

Les niveaux d'énergies homo et lumo sont, respectivement, la plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée. L'écart énergétique (gap) Homo-Lumo est un indicateur de stabilité. En effet plus il est grand, plus l'agrégat est stable et 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 est illustré sur la figure 2.25.

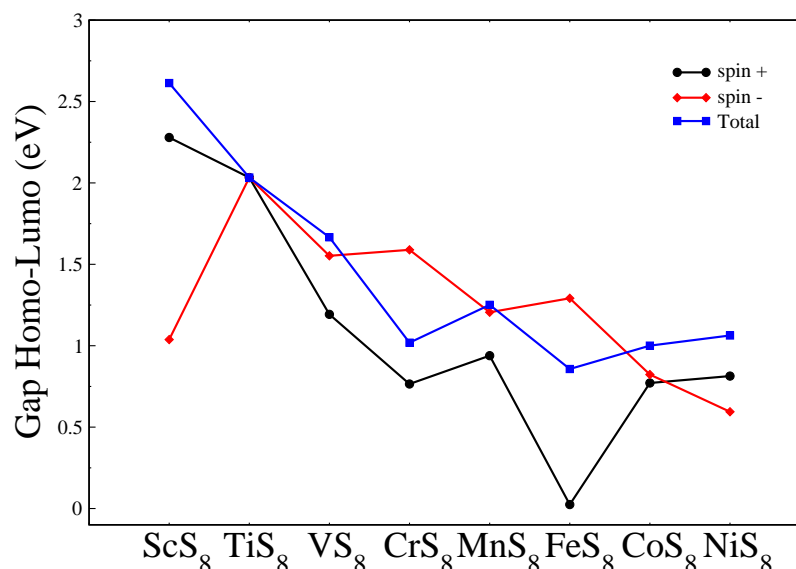


FIGURE 2.25 – Gap homo-lumo des électrons de spin majoritaire, de spin minoritaire et gap total des isomères les plus stables des agrégats MT-S<sub>8</sub>, MT=(Sc-Ni), respectivement.

Le gap homo-lumo suit un comportement oscillatoire décroissant en fonction de l'atome dopant, avec des minima locaux pour CrS<sub>8</sub> et FeS<sub>8</sub>. Cette grandeur pour l'octamère S<sub>8</sub> est de 3.30 eV. Le dopage par un atome MT conduit à des valeurs plus faibles que celle-ci. Ce qui se traduit par le fait que les agrégats dopés sont plus réactifs que S<sub>8</sub>. Nous pouvons dire alors, que le dopage de S<sub>8</sub> par un atome MT augmente la réactivité des agrégats dopés.

La plus faible valeur de gap correspond à l'agrégat FeS<sub>8</sub> (0.85 eV), cet agrégat pourra être alors, un bon candidat pour les transitions électroniques. Comme la transition électrique conserve le spin (se produit entre électrons de même spin), nous avons présenté le gap correspondant aux électrons de spin majoritaire et minoritaire. Le faible gap de FeS<sub>8</sub> provient du gap entre électrons de spin majoritaire qui est de 0.02 eV. Ce résultat offre une perspective à notre travail, qui consiste à l'étude des propriétés optiques de l'agrégat FeS<sub>8</sub>.

### 2.3.3 Propriétés magnétiques

Nous verrons dans ce paragraphe, l'impact du dopage par un atome MT sur les propriétés magnétiques de l'octamère S<sub>8</sub>, à travers le calcul du moment magnétique.

#### 2.3.3.1 Moment magnétique

La variation du moment magnétique lors du dopage de S<sub>8</sub> est illustré sur la figure 2.26. Etant donné que l'octamère S<sub>8</sub> est non-magnétique, et que les agrégats MT-S<sub>8</sub> possèdent des moments magnétiques, excepté TiS<sub>8</sub>, nous déduisons que le dopage par un atome MT entraîne l'apparition de moments magnétiques dans les agrégats dopés.

Ce qui peut s'expliquer par le transfert de charge de l'atome MT vers l'atome de soufre, comme on pouvait s'y attendre en raison de la plus grande électronégativité du soufre (2.58 eV) comparée à celles des MT (Sc : 1.35, Ti : 1.54, V : 1.63, Cr : 1.66, Mn : 1.55, Fe : 1.83, Co : 1.88, Ni : 1.91 eV). Le transfert de charge est très important pour le Sc (1.96  $\bar{e}$ ) et diminue progressivement le long de la série 3d jusqu'à atteindre une faible valeur pour Ni (0.47  $\bar{e}$ ).

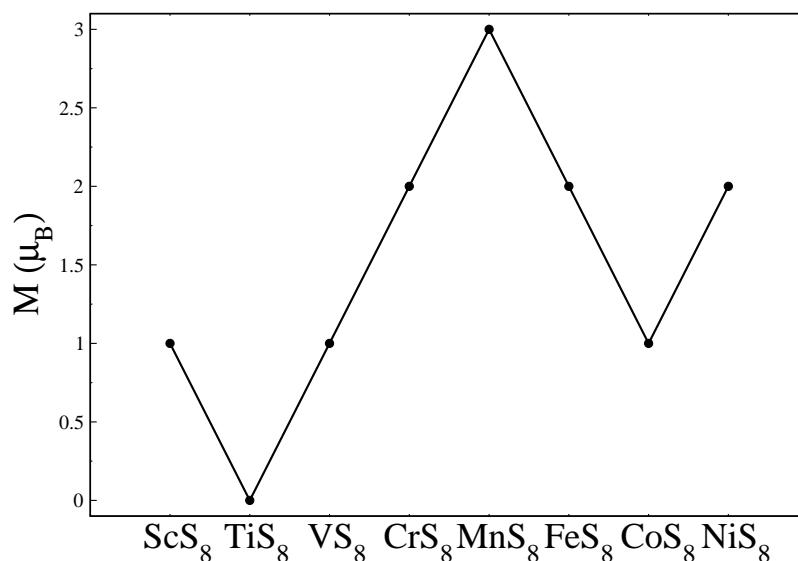


FIGURE 2.26 – Moment magnétique total ( $M$ ) des isomères les plus stables des agrégats MT-S<sub>8</sub>, MT=(Sc-Ni), respectivement.

Nous déduisons que le dopage de S<sub>8</sub> par un atome MT modifie la distribution des moments magnétiques, donc de l'état magnétique des agrégats MT-S<sub>8</sub>.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables pour l'octamère S<sub>8</sub>. Ensuite, nous nous sommes étalés à la recherche des géométries possibles de l'octamère S<sub>8</sub> dopé par un seul atome MT (M=Sc-Ni). Celles-ci sont obtenues à partir des isomères calculés pour l'octamère S<sub>8</sub> en considérant les différents sites possibles d'adsorption de l'atome MT. Nous avons également étudié la variation de quelques propriétés électroniques et magnétiques de S<sub>8</sub> dopé, où nous avons marqué une influence approfondie.

# Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons effectués des calculs *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats binaires MT-S<sub>8</sub> (MT=Sc-Ni). L'objectif principal de ce travail porte sur l'étude de l'effet de l'adsorption d'un atome MT sur les propriétés de l'octamère S<sub>8</sub>. Pour cela nous avons utilisé le code VASP, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans la première partie, nous avons procédé par des tests sur les propriétés connus des dimères S<sub>2</sub> et MT-S, dans le but de valider notre méthode de calcul. Nous avons retenu les points essentiels suivants : (I) les longueurs de liaison des dimères MT-S subissent un élargissement par rapport à celle du dimère S<sub>2</sub>; (II) le moment magnétique du MT diminue quand il est associé au soufre, sauf dans le cas du Sc, il reste constant.

La seconde partie de ce travail consiste à la recherche des isomères de l'octamère S<sub>8</sub>. Les résultats les plus importants que l'on puisse tirer sont comme suit : (I) absence du processus de dimérisation observé dans certains types d'agrégats; (II) les isomères de l'octamère S<sub>8</sub> existent sous forme d'anneaux ou de chaînes; (III) le moment magnétique total de S<sub>8</sub> est fortement influencé par sa structure, à chaque fois qu'il y a une fermeture géométrique, le moment magnétique diminue sensiblement.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'effet du dopage par un atome MT (MT=Sc-Ni) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'octamère S<sub>8</sub>. Les principaux points à retenir sont les suivants : (I) les structures des agrégats MT-S<sub>8</sub> trouvées, sont caractérisées par l'absence du processus de dimérisation, comme dans le cas des agrégats S<sub>8</sub>; (II) le dopage par un seul atome MT, donne lieu à des modifications structurales notables. L'atome MT est situé au centre de l'agrégat. Le dopage induit une absence de symétrie dans le cas des agrégats TiS<sub>8</sub>, VS<sub>8</sub>, MnS<sub>8</sub> et CoS<sub>8</sub>. Alors que les agrégats ScS<sub>8</sub> et CrS<sub>8</sub> sont de symétrie C<sub>s</sub> et les agrégats FeS<sub>8</sub> et NiS<sub>8</sub> sont de symétrie D<sub>2</sub>; (III) le dopage par un atome MT modifie l'état magnétique et la distribution des moments magnétiques de l'octamère S<sub>8</sub>; (IV) l'adsorption d'un atome MT donne lieu à l'augmentation de l'énergie de liaison des agrégats dopés, comparée à celle de l'octamère S<sub>8</sub>, donc renforce leur stabilité; (V) les agrégats étudiés sont plus stables à l'état anionique. Dans certains cas, les structures chargées présentent de légères distorsions géométriques par rapport à leurs homologues neutres; (VI) en général, le dopage de S<sub>8</sub> avec un atome MT, réduit le potentiel d'ionisation des agrégats MT-S<sub>8</sub>, ce qui les rend moins réactifs et augmente l'affinité électronique, donc augmente la stabilité des agrégats dopés lors du processus de réduction; (VII) l'électronégativité diminue sous l'effet du dopage à l'exception du ScS<sub>8</sub> et TiS<sub>8</sub>, tandis que la dureté chimique diminue, ce qui se traduit par une augmentation de la mollesse chimique; (VIII) l'adsorption d'un atome MT augmente la réactivité des agrégats dopés, comme le montre les résultats de calcul du gap homo-lumo; (IX) FeS<sub>8</sub> possède une faible va-

leur de gap homo-lumo. Cet agrégat pourra être un bon candidat pour les transitions électroniques.

Ce travail offre de nombreuses perspectives de recherche concernant les propriétés physiques des agrégats MT-S<sub>8</sub> (MT=Sc-Ni). Nous proposons, en premier lieu, d'étudier l'effet de taille sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de chaque agrégat à part : MT<sub>n</sub>-S<sub>8</sub>. Nous comptons aussi étudier les propriétés optiques de l'agrégat FeS<sub>8</sub>, ayant un gap homo-lumo de 0.85 eV.

# Bibliographie

- [1] Hohenberg, P. and Kohn, W., Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [2] Kohn, W. and Sham, L. J., Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [3] Bloch, F., Z. Physik **52** (1929) 555.
- [4] Von Barth, U. and Gelatt, C. D., Phys. Rev. B **21** (1980) 2222.
- [5] Hamann, D. R., Schlüter, M., and Chiang, C., Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1494.
- [6] Kerker, G. P., J. Phys. C : Solid State Phys. **13** (1980) L189.
- [7] Ceperley, D. M. and Alder, B. J., Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [8] Perdew, J. P. and Zunger, A., Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [9] Vanderbilt, D., Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.
- [10] Kresse, G. and Joubert, D., Phys. Rev. B **59** (1999) 1758.
- [11] Monkhorst, H. J. and Pack, J. D., Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.
- [12] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [13] Davidson, E. R., J. Comp. Phys. **17** (1975) 87.
- [14] Feynman, R. P., Phys. Rev. **56** (1939) 340.
- [15] Pulay, P., Chem. Phys. Lett. **73** (1980) 393.
- [16] Press, W. H. et al., *Numerical Recipes in Pascal (First Edition) : The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 1989.
- [17] Huber, K. P. and Herzberg, G., Constants of diatomic molecules, in *Molecular Spectra and Molecular Structure*, pages 8-689, Springer, Boston, MA, 1979.
- [18] Jones, R. O. and Ballone, P., J. Chem. Phys. **118** (2003) 9257.
- [19] Tazibt, S., Chikhaoui, A., Bouarab, S., and Vega, A., J. Phys. Chem. A **121** (2017) 3768.
- [20] Hunsicker, S., Jones, R. O., and Ganteför, G., J. Chem. Phys. **102** (1995) 5917.
- [21] Barrow, R. and Cousins, C., volume 4 of *Advances in High Temperature Chemistry*, pages 161-170, Elsevier, 1971.
- [22] Zhai, H.-J., Kiran, B., and Wang, L.-S., J. Phys. Chem. A **107** (2003) 2821.
- [23] Kiley, P. J. and Beinert, H., Curr. Opin. Microbio. **6** (2003) 181.
- [24] Rettig, S. and Trotter, J., Acta. Cryst C **43** (1987) 2260.
- [25] Millefiori, S. and Alparone, A., J. Phys. Chem. A **105** (2001) 9489.
- [26] Gautier, G. and Debeau, M., Spectroc. Acta A **30** (1974) 1193.
- [27] Jin, Y. et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **17** (2015) 13590.

- 
- [28] Berkowitz, J. and Lifshitz, C., *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 4346.
- [29] Rosenstock, H. M., Draxl, K., Steiner, B. W., and Herron, J. T., *Energetics of Gaseous Ions*, Technical report, 1977.
- [30] Coppens, P., Yang, Y. W., Blessing, R. H., Copper, W. F., and Larsen, F. K., *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 760.
- [31] Raghavachari, K., Rohlfing, C. M., and Binkley, J. S., *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 5862.
- [32] Maynard, A. T., Huang, M., Rice, W. G., and Covell, D. G., *PNAS* **95** (1998) 11578.
- [33] Gázquez, J. L., *J. Mex. Chem. Soc.* **52** (2008) 3.

# Résumé

Ce travail porte sur l'étude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats MT-S<sub>8</sub> (MT=Sc-Ni) dans leurs états neutres et chargés. Les calculs ont été effectués à l'aide du code VASP, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les interactions d'échange et de corrélation entre électrons sont traités dans l'approximation du gradient généralisé, en utilisant la fonctionnelle de Perdew, Burk et Ernzerhof. Nous avons commencé notre travail par des tests préliminaires sur les dimères S<sub>2</sub> et MT-S, à fin de valider notre méthode de calcul. Ensuite nous nous sommes intéressé à l'effet du dopage par un atome métal de transition sur les propriétés de l'octamère S<sub>8</sub>.

**Mots-clés :** Agrégats, calculs *ab-initio*, structure électronique, métaux de transition, soufre.

# Abstract

This work consists of an *ab-initio* study of the structural, electronic and Magnetic properties of MT-S<sub>8</sub> (MT=Sc-Ni) clusters in their neutral and charged states. The calculations were performed using the VASP code, based on the density functional theory. The exchange and correlation interactions between electrons are treated in the generalized gradient approximation by using the Perdew, Burk and Ernzerhof functional. We started our work with preliminary tests on S<sub>2</sub> and MT-S dimers in order to validate our calculation method. Then we were interested in the study of the effect of doping by one atom of transition metal on the properties of the octamer S<sub>8</sub>.

**Key words :** Clusters, *ab-initio* calculations, electronic structure, transition metals, sulfur.