

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÉRI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Thèse de Doctorat
Spécialité : Physique
Option : Physique des Matériaux

Présenté par :
Mohammed ZIANE

Thème

**Etude «*ab initio*» des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques des agrégats binaires
 Mo_nS ($n=1-10$) et Ag_nS_m ($n=1-4, m=1-4$)**

Devant le jury d'examen composé de :

ZEMIRLI	Mourad	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
AMITOUCHE	Fadila	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O.	Rapporteur
BOUZAR	Hamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Examineur
MEGCHICHE	El Hocine	Professeur	U.M.M.T.O.	Examineur
ZENIA	Hand	Maître de Conférences A	U.A.M.Béjaia	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'université Moloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur Said Bouarab de m'avoir accueilli au sein de son équipe, de sa disponibilité et pour toute l'aide qu'il m'a apportée.

Je remercie Dr. Fadila Amitouche, pour avoir dirigé et encadré ce travail, pour sa disponibilité permanente durant ces années ainsi que pour ses conseils avisés et ses encouragements qu'elle m'a prodigués.

La collaboration avec le professeur Andrés VEGA de l'université de Valladolid (Espagne) a été des plus fructueuses, qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je suis très reconnaissant au professeur Mouloud Benakki pour son soutien moral, ses encouragements et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

Je remercie Dr. Aziz Chikhaoui et Dr. Slimane Tazibt pour leur aide et leur collaboration durant ce travail.

Je remercie Pr. Mourad Zemirli pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie très vivement Pr. Hamid Bouzar, du laboratoire de Physique et Chimie Quantique de l'U.M.M.T.O, qui a bien voulu faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je remercie très vivement Pr. El Hocine Megchiche, du laboratoire de Physique et Chimie Quantique de l'U.M.M.T.O, d'avoir bien voulu participer à ce jury et d'examiner ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Dr. Hand Zenia de l'université de Béjaia, qui a bien voulu faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements, vont à A. Dahbia pour son soutien moral, ses conseils, précieux et sa générosité. Merci pour tout.

Je remercie particulièrement Dr. Ivan Labaye de m'avoir accueilli au Laboratoire de Physique de L'Etat Condensé de L'université du Maine (Le Mans) et pour son aide précieuse qu'il m'a apporté pendant mon séjour en France.

Je voudrais exprimer ma profonde amitié à Francis Chavanon pour sa disponibilité et son aide pour les subtilités de l'informatique.

Je ne peux oublier de remercier, F. Saad, A. Lounis, Y. Cheballah, L. Messad, R. Mecheref, pour leur soutien et leur encouragement.

Enfin, je n'oublie pas de remercier tous ceux qui ont directement ou indirectement participé à l'accomplissement de ce travail.

Table des matières

1	Généralité sur les agrégats	4
1.1	La physique des agrégats	5
1.2	Effet de la taille et de la forme sur les propriétés des agrégats	7
1.2.1	Propriétés électroniques	7
1.2.2	Propriétés optiques	8
1.2.3	Propriétés magnétiques	9
1.3	Classification des agrégats	10
1.3.1	Classification selon la taille	10
1.3.2	Classification selon le type d'interaction	11
1.4	Études théoriques des agrégats	11
1.5	Études expérimentales des agrégats	12
1.5.1	La spectrométrie de masse	13
1.6	Applications	14
1.6.1	Application en catalyse	15
1.6.2	Application en médecine	15
1.6.3	Quelques applications dans l'industrie	16
1.7	Conclusion	16
	Bibliographie	17
2	Cadre théorique et numérique	19
2.1	Introduction	20
2.2	L'équation de Schrödinger	20
2.3	Approximations fondamentales	21
2.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	21
2.3.2	Approximation de Hartree	23
2.3.3	Approximation de Hartree-Fock	24
2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	25

2.4.1	Approche de Thomas et Fermi	25
2.4.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	26
2.4.3	Équations de Kohn et Sham	27
2.4.4	Approximation de la densité locale	29
2.4.5	Approximation du gradient généralisé (GGA)	30
2.5	Calcul de la structure électronique	31
2.5.1	Résolution numérique des équations de Kohn-Sham	31
2.5.2	La méthode PAW	34
2.5.3	L'optimisation de la géométrie	35
2.5.4	Démarche de résolution numérique	36
2.6	Le code VASP	37
2.7	Conclusion	37
	Bibliographie	38
3	Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats	
	Mo_n (n= 2,10)	40
3.1	Introduction	41
3.2	Résultats antérieurs sur les agrégats Mo _n	41
3.3	Étude préliminaire	42
3.3.1	Paramètres de simulation	42
3.3.2	Tests de transférabilité des pseudo-potentiels	44
3.4	Étude structurale des agrégats Mo _n , n=3-10	47
3.4.1	Agrégat Mo ₃	47
3.4.2	L'agrégat Mo ₄	48
3.4.3	L'agrégat Mo ₅	49
3.4.4	L'agrégat Mo ₆	50
3.4.5	L'agrégat Mo ₇	51
3.4.6	L'agrégat Mo ₈	52
3.4.7	L'agrégat Mo ₉	53
3.4.8	L'agrégat Mo ₁₀	54
3.5	Conclusion	55
	Bibliographie	56
4	Étude des agrégats mixtes Mo_nS (n= 2,10)	58
4.1	Situation actuelle et résultats disponibles sur les agrégats Mo _n S _m	59
4.2	Étude structurale	61

4.2.1	Conclusion concernant l'étude structurale	71
4.3	Propriétés électroniques et magnétiques	73
4.3.1	Énergie de liaison par atome	73
4.3.2	Différence d'énergie d'ordre 2	74
4.3.3	Énergie de fragmentation	75
4.3.4	Potentiel d'ionisation vertical	76
4.3.5	Affinité électronique verticale	77
4.3.6	Dureté chimique des agrégats	78
4.3.7	Potentiel chimique électronique (électronégativité)	79
4.3.8	Propriétés magnétiques	80
4.4	Conclusion	83
	Bibliographie	84
5	Propriétés structurales électroniques et magnétiques des agrégats Ag_nS_m, $n=1-4$, $m = n$	86
5.1	Introduction	87
5.2	Étude structurale des agrégats Ag_n , $n=2-4$	88
5.3	Agrégats libres $\text{Ag}_n\text{S}_1^{0/-}$, $n=1-4$	90
5.4	Agrégats libres $\text{Ag}_n\text{S}_2^{0/-}$, $n=1,4$	93
5.5	Agrégats libres Ag_nS_3 , $n=1-4$	95
5.6	Agrégats libres $\text{Ag}_n\text{S}_4^{0/-}$, $n=1-4$	97
5.7	Propriétés électroniques	99
5.7.1	Affinité électronique	99
5.7.2	Énergie d'ionisation verticale de l'anion	100
5.8	Conclusion du chapitre	101
5.9	Conclusion générale	102
	Bibliographie	104

Table des figures

1.1	<i>Évolution de la structure géométrique et électronique en fonction de la taille de l'agrégat (de l'atome vers le solide).</i>	6
1.2	<i>Effet de taille finie : cas de l'énergie de liaison par atome.</i>	8
1.3	<i>Effet de taille sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or et d'argent.</i>	9
1.4	<i>Schéma du dispositif expérimental de production et de caractérisation des agrégats [32].</i>	13
2.1	<i>Illustration de L'approximation de Born-Oppenheimer.</i>	22
2.2	<i>Pseudo potentiel, fonction d'onde réelles et pseudo-fonction d'onde.</i>	34
2.3	<i>Décomposition de l'espace physique en région d'augmentation et en région interstitielle.</i>	35
2.4	<i>Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham.</i>	36
3.1	<i>Variation de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes pour un agrégat Mo_2 et S_2.</i>	44
3.2	<i>Variation de l'énergie totale des dimères Mo_2, S_2 et MoS en fonction de leurs distances interatomiques.</i>	45
3.3	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Mo_3.</i>	47
3.4	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Mo_4.</i>	48
3.5	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Mo_5.</i>	49

3.6	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_6.</i>	50
3.7	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_7.</i>	51
3.8	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_8.</i>	52
3.9	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_9.</i>	53
3.10	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_{10}.</i>	54
4.1	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_2S.</i>	62
4.2	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_3S.</i>	63
4.3	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_4S.</i>	64
4.4	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_5S.</i>	65
4.5	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_6S.</i>	66
4.6	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_7S.</i>	67

4.7	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_8S.</i>	68
4.8	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_9S.</i>	69
4.9	<i>Énergie relative ΔE, moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_9S.</i>	70
4.10	<i>Transfert de charges électronique vers l'atome S dans les agrégats Mo_nS, en fonction de la taille $n=2-10$.</i>	71
4.11	<i>Variation de la distance moyenne Mo-Mo (Å) dans les agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leurs tailles $n=2-10$.</i>	72
4.12	<i>Variation de l'énergie de liaison par atome des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leurs tailles $n=2-10$.</i>	73
4.13	<i>Différence d'énergie d'ordre 2 $\Delta_2 E$ des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leurs tailles $n=2-9$.</i>	74
4.14	<i>Énergie de fragmentation Δ_{Mo} et Δ_{S} dans les agrégats Mo_nS en fonction de leur taille $n=1-10$.</i>	76
4.15	<i>Évolution du potentiel d'ionisation dans les agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de la taille $n=1-10$.</i>	77
4.16	<i>Évolution de l'affinité électronique des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de la taille $n=1-10$.</i>	78
4.17	<i>Évolution de la dureté chimique des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leurs tailles $n=1-10$.</i>	79
4.18	<i>Évolution du potentiel chimique des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leurs tailles $n=1-10$.</i>	80
4.19	<i>Moments magnétiques totaux des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leur taille $n=1-10$.</i>	80
4.20	<i>Densité d'états totale des atomes de Mo et de soufre de l'agrégat Mo_2S comparée à celle des atomes de Molybdène de l'agrégat Mo_2 pur.</i>	81
4.21	<i>Densité d'états totale des atomes de Mo et de soufre de l'agrégat Mo_3S comparée à celle des atomes de Molybdène de l'agrégat Mo_3 pur.</i>	82
5.1	<i>Spectre de masse m/z des agrégats Ag_nS_m^- synthétisés à l'état anionique par vaporisation laser.</i>	88

5.2	<i>Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_n^{0/-}$ ($n=2-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en Å.</i>	89
5.3	<i>Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_nS_1^{0/-}$ ($n=1-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en Å.</i>	91
5.4	<i>Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_nS_2^{0/-}$ ($n=1-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en Å.</i>	93
5.5	<i>Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_nS_3^{0/-}$ ($n=1-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en Å.</i>	95
5.6	<i>Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_nS_4^{0/-}$ ($n=1-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en Å.</i>	97
5.7	<i>Affinité électronique des agrégats Ag_nS_m en fonction de la taille $n=1-4$ et $m=1-4$.</i>	100
5.8	<i>Énergie d'ionisation verticale des agrégats $Ag_nS_m^-$ en fonction de la taille $n=1-4$ et $m=1-4$.</i>	101

Liste des tableaux

3.1	<i>Distance interatomique r_e, énergie de liaison E_{el}, potentiel d'ionisation IP, affinité électronique EA, fréquence de vibration ν, moment magnétique total M des dimères Mo_2, S_2 et MoS. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) disponibles sont également indiquées.</i>	45
5.1	<i>Distance interatomique r_e, énergie de liaison E_l, énergie d'ionisation verticale EIV de l'anion, affinité électronique AE, fréquence de vibration f_v, moment magnétique total M_s des agrégats Ag_n ($n=2-4$). Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) disponibles sont également indiquées.</i>	90
5.2	<i>Distance interatomique r_e, énergie de liaison E_{el}, énergie d'ionisation verticale EIV de l'anion, fréquence de vibration f_v, énergie de dissociation D_e, moment magnétique total M_s des agrégats AgS et AgS^{-1}. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) disponibles sont également indiquées</i>	92

Introduction

Les petits agrégats purs ou composés ont reçu beaucoup d'attention et ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Leurs propriétés peuvent être très différentes de celles du solide en raison du grand rapport surface/volume. Les agrégats binaires composés de métaux de transition et d'éléments non métalliques ont des applications potentielles dans de nombreux domaines. Certaines questions fondamentales concernant ces systèmes restent cependant en grande partie sans réponse, en particulier lorsque les agrégats sont produits à l'état libre. L'un des défis le plus important dans ce contexte est la détermination directe de la structure géométrique à partir de l'expérience.

Les études théoriques des agrégats métalliques hétérogènes conduisent à l'existence d'un grand nombre d'isomères mais néanmoins riches en informations. D'une part, des méthodes de calculs sophistiquées telles que les méthodes *ab-initio* auto-cohérentes sont nécessaires pour faire une prévision fiable des propriétés de ces groupes d'éléments, en l'absence de résultats expérimentaux complets mais d'autre part, le temps de calcul est énorme pour trouver tous les isomères pour une taille d'agrégat donnée.

Le dopage par quelques atomes d'un agrégat donné peut entraîner des réarrangements structuraux importants. Les perturbations associées à ce dopage constituent un sujet de recherche largement abordé. L'intérêt principal des systèmes Mo_nS et Ag_nS est d'étudier théoriquement l'effet du dopage des agrégats Mo_n et Ag_n purs par le soufre. Dans ce travail, nous avons mené une étude théorique systématique des agrégats binaires Mo_nS ($n= 2,10$) à l'état neutre ainsi que sur ceux de soufre-argent $\text{Ag}_n\text{S}_m^{0/-}$ $n=1-4$, $m=1-4$. Dans ces systèmes binaires, nous nous attendons à un transfert de charges électroniques des atomes de molybdène et d'argent vers le soufre (élément électronégatif), qui devrait donner lieu à des propriétés électroniques différentes de celles des agrégats purs et peut ainsi ouvrir de nouvelles perspectives pour d'éventuelles

utilisations. Cette étude est également motivée par un intérêt fondamental : étudier l'évolution des propriétés physico-chimiques en fonction de la taille de l'agrégat. Nous nous sommes focalisé sur leurs aspects structuraux, électroniques et magnétiques en déterminant préalablement leurs géométries d'équilibre par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour cela nous avons utilisé le code VASP (de l'anglais "Vienna Ab initio Simulation Package"), dans lequel les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudo-potentiels de type PAW (Projected Augmented Waves). Les interactions d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant la fonctionnelle de Perdew, Burk et Ernzerhof (PBE).

Le présent travail s'articule sur cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons d'une manière générale les principales caractéristiques physico-chimiques des agrégats et les moyens physiques pour les synthétiser tout en présentant certaines particularités étonnantes de ces systèmes moléculaires ainsi que certaines de leurs applications dans la vie courante. Dans le deuxième chapitre, nous donnons un aperçu sur la méthode de calcul utilisée en abordant les deux grandes familles de calculs quantiques : d'une part, l'approximation Hartree-Fock et le traitement des corrélations électroniques par des méthodes post Hartree-Fock, et d'autre part, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses approximations. Nous présentons aussi une description générale de l'optimisation de géométrie ainsi que l'intérêt de l'utilisation des pseudopotentiels. Le troisième chapitre est consacré à l'étude structurale des agrégats de molybdène pur, alors que le quatrième traite les propriétés physico-chimiques des agrégats du Mo dopés par un seul atome de soufre. Dans le cinquième et dernier chapitre, nous présentons les résultats de l'étude sur des agrégats binaires $\text{Ag}_n\text{S}_m^{0/-}$ qui concernent la stabilité de ces édifices à travers le calcul de certaines propriétés électroniques comme l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation verticale de l'anion (EIV), que nous comparons aux résultats expérimentaux existants.

Chapitre 1

Généralité sur les agrégats

Sommaire

1.1	La physique des agrégats	5
1.2	Effet de la taille et de la forme sur les propriétés des agrégats	7
1.2.1	Propriétés électroniques	7
1.2.2	Propriétés optiques	8
1.2.3	Propriétés magnétiques	9
1.3	Classification des agrégats	10
1.3.1	Classification selon la taille	10
1.3.2	Classification selon le type d'interaction	11
1.4	Études théoriques des agrégats	11
1.5	Études expérimentales des agrégats	12
1.5.1	La spectrométrie de masse	13
1.6	Applications	14
1.6.1	Application en catalyse	15
1.6.2	Application en médecine	15
1.6.3	Quelques applications dans l'industrie	16
1.7	Conclusion	16
	Bibliographie	17

1.1 La physique des agrégats

La physique des agrégats atomiques et des nanoparticules, couvre un large domaine interdisciplinaire qui touche la physique atomique et moléculaire, la physique du solide, la chimie et la physique nucléaire. Elle s'est développée rapidement grâce à un fort couplage entre la théorie et l'expérience. Le développement conjoint des techniques de synthèse et de caractérisation, a abouti à une production d'agrégats de toutes sortes et de taille contrôlées. D'un point de vue fondamental, ces systèmes jouent un rôle important puisqu'ils font le lien entre l'atome et l'état solide. La variation de la taille des agrégats donne naissance à des phénomènes quantiques d'autant plus importants que la taille est plus grande [1–3]. De nos jours, les principaux objectifs sont de comprendre leur comportement physique et d'en maîtriser la fabrication pour les utiliser à des fins industrielles, mais aussi de pouvoir les réduire à des visées écologiques et sanitaires.

Les agrégats sont des systèmes de particules composées d'un nombre fini d'atomes, très petit devant le nombre d'Avogadro, pour lesquels les changements de propriétés physico-chimiques sont les plus marqués. Une telle définition, couvre en fait une grande variété d'objets dont les propriétés peuvent être différentes selon la nature des constituants et des liaisons qu'ils développent au sein de l'édifice, selon leurs tailles ou encore selon qu'ils soient libres ou en interaction avec une surface ou dans une matrice. De plus, cette définition correspond à une réalité expérimentale dont la mesure où il est possible de préparer et d'observer de tels assemblages pour un grand nombre de types de constituants élémentaires. Ils présentent des propriétés intrinsèques qui les distinguent à la fois des atomes, des molécules isolées et du solide [4]. Cependant, le terme nanoparticule est plus approprié, tout en remarquant que les plus recherchés pour les applications ont en général des tailles inférieures à 100 nm. La puissance croissante des moyens de calculs permet aux théoriciens de décrire de mieux en mieux des agrégats parfois difficiles à synthétiser expérimentalement. Le fait de les étudier à l'état libre, permet de s'affranchir des effets de l'environnement et donc d'étudier précisément leurs caractéristiques intrinsèques [5] et d'expliquer le comportement globale de l'édifice macroscopique qu'ils composent.

D'un point de vue théorique, une série d'agrégats de n atomes peut être considérée comme une série de supermolécules de même composition, mais dont le nombre de liaisons entre les éléments change. Les niveaux d'énergie de ces supermolécules sont donc distincts pour chaque valeur de n et de type d'atome, ce qui entraîne aussi une variation de leurs propriétés physico-chimiques et structurelles entre elles et par rapport au matériau massif. Les agrégats se distinguent aussi du solide par un spectre discontinu

d'énergie électronique. Dans un système fini, les niveaux électroniques sont discrets contrairement au massif où, les niveaux sont tellement proches les uns des autres qu'ils forment un continuum qui se présente comme un ensemble de bandes d'énergie séparées par des zones interdites et c'est là où la théorie des bandes intervient. L'augmentation de la taille des agrégats permet d'entrevoir la transformation du spectre discret à un spectre continu. L'ajout de chaque atome fait gagner un niveau au spectre, puis ces niveaux se rapprochent et se resserrent pour enfin constituer une structure de bande correspondant au réseau cristallin. On appelle ce phénomène l'effet quantique de taille [6]. On peut donc s'attendre à ce que ces agrégats présentent des propriétés inattendues différentes de celles des états massifs, entraînant une question principale : comment évoluent les propriétés d'un tel système en fonction de sa taille pour s'approcher des propriétés du solide ? (Fig.1.1).

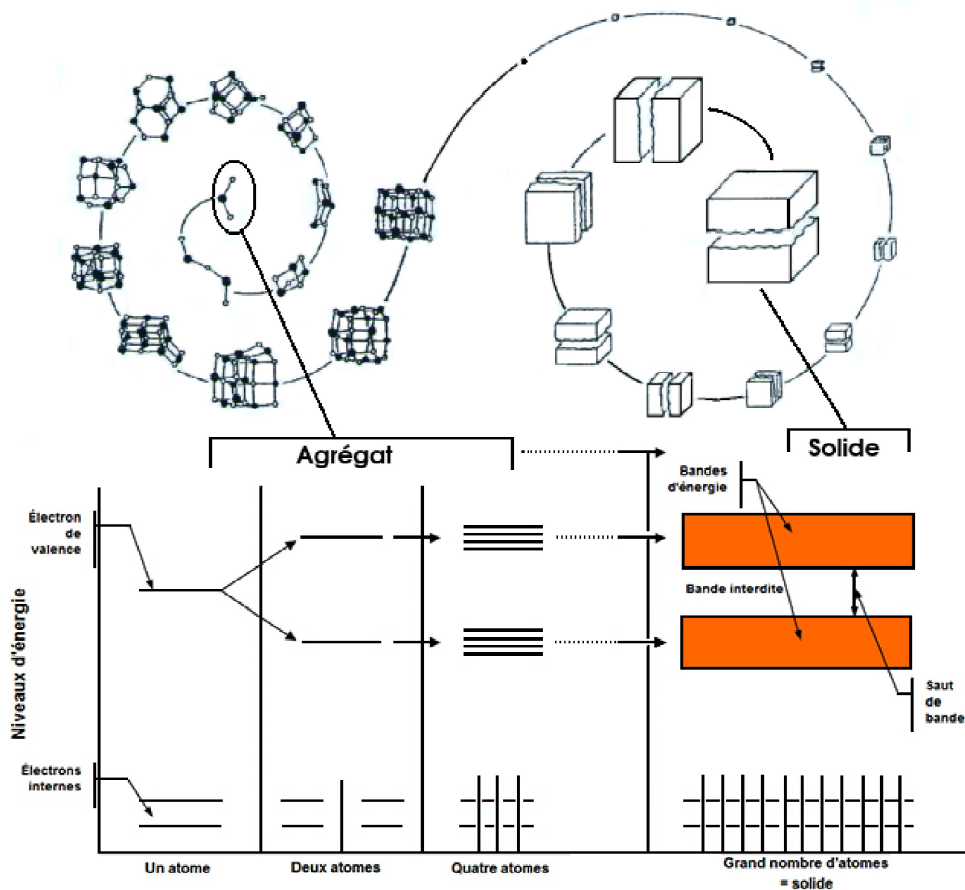


FIGURE 1.1 – Évolution de la structure géométrique et électronique en fonction de la taille de l'agrégat (de l'atome vers le solide).

1.2 Effet de la taille et de la forme sur les propriétés des agrégats

En physique des agrégats, la taille est un paramètre essentiel, car un agrégat composé de deux atomes n'aura pas du tout les mêmes propriétés qu'un agrégat de 20 atomes ou plus. A cette échelle, de nouveaux phénomènes apparaissent (effets quantiques de taille), caractérisés par la discrétisation des niveaux d'énergie électroniques dus au confinement des électrons dans un volume réduit. Car ces systèmes moléculaires finis présentent des propriétés physico-chimiques qui évoluent d'une façon non triviale avec leur taille. Ces propriétés sont aussi bien physiques que chimiques. Les effets de structures géométriques induisent des arrangements atomiques différents de ceux des solides. En particulier, pour les plus petits agrégats, la dimension quantique du confinement électronique peut rendre la description de ces espèces difficile hors d'un cadre de modélisation explicitement quantique des états électroniques du système.

1.2.1 Propriétés électroniques

La stabilité relative d'une structure géométrique donnée dépend de son énergie de liaison et donc de sa structure électronique. La présence de surfaces libres dans un système constitué d'atomes identiques, pour lesquels nous pouvons par exemple supposer une interaction attractive de type premiers voisins, débouche d'abord sur une coordinance plus faible pour les atomes de surface, puis, pour des tailles plus petites, sur des variations non uniformes de l'énergie de liaison par atome du système en fonction de la taille. Ces variations non uniformes sont typiques des petits agrégats qui montrent l'effet d'une plus grande stabilité relative par atome de certaines structures, due au confinement des électrons et à son effet sur les niveaux d'énergie du système [7]. La figure 1.2 illustre les effets de tailles finies sur l'énergie de liaison par atome dans laquelle on distingue trois régions. La première est comprise entre 1 et 50 atomes où la structure géométrique et électronique de la molécule est déterminante. Ensuite, la deuxième région qui se situe entre 50 et 5000 atomes, les effets de confinement des électrons commencent à apparaître. Pour la dernière région ($n > 5000$ atomes), seuls les effets de surface présentent essentiellement un aspect important.

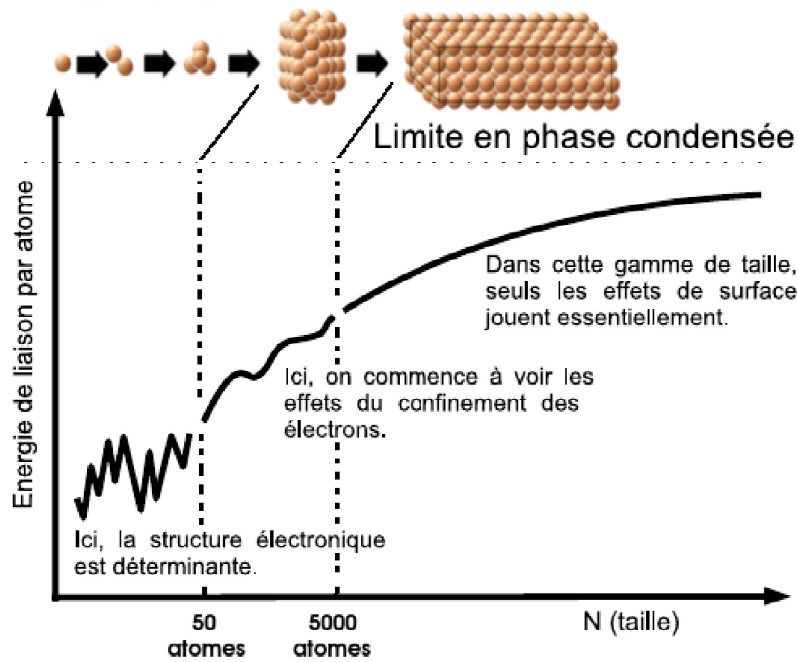


FIGURE 1.2 – *Effet de taille finie : cas de l'énergie de liaison par atome.*

1.2.2 Propriétés optiques

Ces propriétés ont été étudiées pour la première fois par M. Faraday [8] et par la suite modélisées par G. Mie [9]. Les nano-agrégats présentent des caractéristiques optiques qui sont applicables dans divers domaines, tels que l'optique linéaire et non-linéaire, les polariseurs, les capteurs solaires, le marquage biologique, etc... La diminution du diamètre d'un agrégat produit une modification dans sa structure électronique, ce qui conduit forcément à un changement des propriétés optiques. La réponse optique d'un métal est directement liée aux propriétés des électrons et du réseau par l'intermédiaire de sa constante diélectrique.

Parmi les effets de taille spectaculaires que présentent les agrégats, il faut souligner ceux liés au confinement quantique dans le cas des nanocristaux de matériaux semi conducteurs (cas de MoS_2). Lorsque la taille de ces derniers diminue, leurs propriétés deviennent intermédiaires entre celles de l'atome isolé, aux niveaux d'énergie discrets, et celles du solide massif, où les niveaux se recouvrent en bandes d'énergie. En particulier, le confinement quantique entraîne une augmentation de la différence d'énergie entre le dernier niveau occupé et le premier niveau vide, "le gap". Cette ouverture du gap a un effet considérable sur les propriétés optiques. Dans les nanocristaux, ces propriétés

1.2. EFFET DE LA TAILLE ET DE LA FORME SUR LES PROPRIÉTÉS DES AGRÉGATS

dépendent aussi de la taille, ce qui permet de choisir la couleur de la lumière émise par le biais du paramètre taille. Toute la gamme du visible à l'infrarouge est alors accessible. Un autre exemple, est celui des nanoparticules d'or et d'argent qui changent de couleur en fonction de leur taille et de leur forme (sphérique ou en bâtonnet). Les particules sphériques sont rouges alors que les particules en bâtonnets sont bleues, vertes ou marrons selon la longueur des bâtonnets [10] (Fig.1.3).

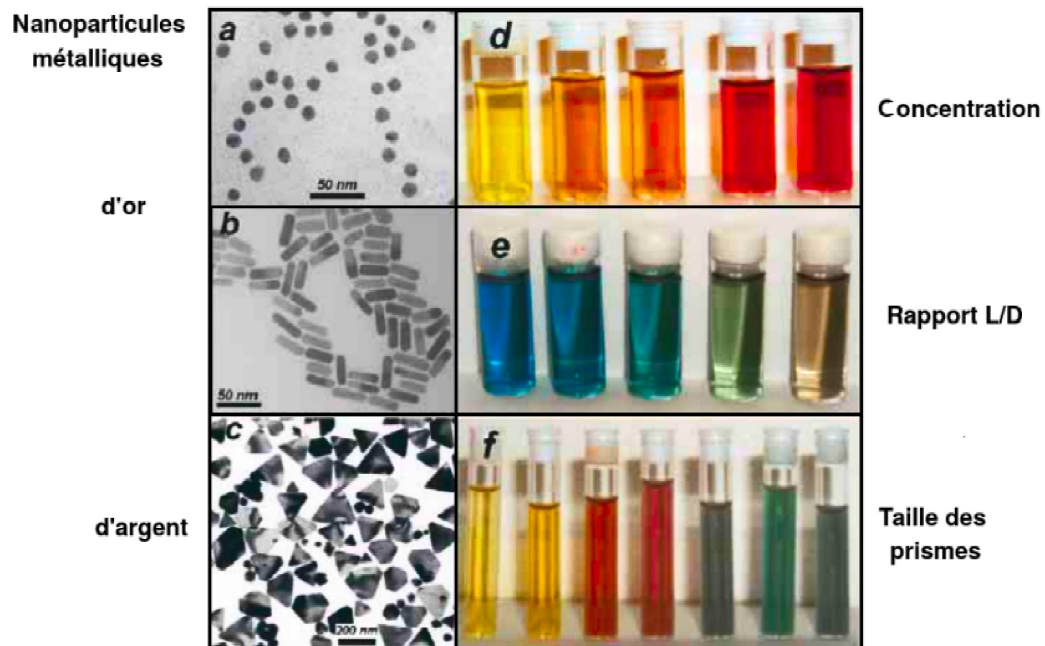


FIGURE 1.3 – *Effet de taille sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or et d'argent.*

1.2.3 Propriétés magnétiques

Dans le domaine magnétique, il est évident que les propriétés magnétiques d'un matériau soient influencées par la taille, la composition et l'environnement atomique local, ainsi que par la température. Dans le cas des agrégats et du solide, l'origine principale du magnétisme est le courant associé au mouvement des électrons et à leurs moments intrinsèques, c'est-à-dire, au comportement des électrons de valence.

Tous les atomes possèdent un moment magnétique permanent [11]. Tandis que pour les solides peu d'entre eux présentent une magnétisation permanente à l'exception de Fe, Co, Ni. Il est intéressant de se concentrer sur la façon dont une entité peut se comporter lorsqu'elle est située entre l'atome qui est toujours magnétique et le solide

qui est presque toujours non-magnétique. A cause du nombre réduit de coordinations et de la symétrie des agrégats, le moment magnétique de la plupart de ces derniers est toujours augmenté par rapport à celui du massif. Les électrons qui occupent des orbitales localisées sont la source du magnétisme atomique. Tandis que, pour les métaux de transition, ce sont les électrons d localisés, qui sont responsable du magnétisme, pour les agrégats, c'est beaucoup plus cette propriété qui provoque leur magnétisation permanente. Les propriétés de surface prennent aussi une très grande importance et mènent à des propriétés magnétiques spécifiques, d'où la modification des densités d'états [12].

1.3 Classification des agrégats

Par définition un agrégat est un édifice constitué par un assemblage d'un certain nombre d'atomes allant de deux à quelques milliers. Selon le nombre n ainsi que la nature chimique des constituants, les liaisons sont complètement différentes, ce qui conduit à des structures diverses et variées. Il en résulte que les propriétés intrinsèques de ses édifices sont principalement gérées par deux facteurs qui sont la taille et le type d'interaction [13]. Donc, il est important de les classer suivant ces deux critères.

1.3.1 Classification selon la taille

Les micro agrégats (n= 2 à 12) : Dans ce domaine, ce sont les concepts de la physique moléculaire qui sont utilisés pour modéliser ces systèmes. On observe des changements drastiques des propriétés physico-chimiques en passant de n à $n+1$.

Les petits agrégats (n= 13 à 100) : Les propriétés physiques sont fortement dominées par les effets quantiques et changent considérablement en ajoutant un atome. Les niveaux électroniques sont proches, mais l'écart en énergie est supérieur à $k_B T$ et la structure de bande ne s'est pas encore développée. Pour la modélisation, les concepts de la physique moléculaire arrivent à leur limite à cause des capacités de calculs. Les agrégats ont un grand nombre d'isomères qui sont énergétiquement proches les uns des autres.

Les grands agrégats (n= 100 à 2000) : La transition vers les propriétés du solide est graduelle. Le vecteur d'onde k n'est pas encore défini.

Les petites particules ($n > 2000$) : A cet échelle, la plupart des propriétés du solide massif sont établies.

1.3.2 Classification selon le type d'interaction

Les agrégats métalliques : Leur cohésion est assurée, comme dans les métaux conducteurs, par l'interaction électrostatique entre les électrons de valence délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat et les atomes ionisés. L'énergie de liaison varie de 0.5 eV pour les alcalins [14, 15] à quelques eV pour les métaux polyvalents [16, 17].

Les agrégats covalents : Les électrons sont partiellement délocalisés, comme pour les semi-conducteurs, et la liaison est de type covalente. L'énergie de liaison est comprise entre 1 et 5 eV. L'agrégat de fullerène C_{60} est un exemple caractéristique de cette famille d'agrégat [18, 19].

Les agrégats ioniques : Les électrons restent localisés sur les atomes ou les molécules, mais l'interaction entre les différents constituants de l'agrégat est de nature ionique. Les interactions sont de type coulombienne entre les sites chargés positivement et ceux chargés négativement dans le système. L'énergie de liaison est de l'ordre de quelques eV. $(NaCl)_n$ est l'exemple typique de cette famille d'agrégats [20, 21].

Les agrégats de type van der Waals : Ce sont des amas de particules liées par des interactions dipolaires. Les électrons sont localisés sur les atomes ou les molécules constituant l'agrégat. Dans cette catégorie, se rangent les agrégats de gaz rares ou les agrégats moléculaires [22, 23].

1.4 Études théoriques des agrégats

Les études théoriques des agrégats permettent d'interpréter et de comprendre les résultats expérimentaux. Elles permettent aussi d'étudier d'autres propriétés qui sont difficilement accessibles à l'expérience à l'instar des structures géométriques des agrégats. La détermination de ces structures se fait en deux étapes. Dans un premier temps, on calcule par des moyens théoriques appropriés les structures les plus stables puis les propriétés physico-chimiques correspondant à ces structures. Ensuite, ces propriétés sont comparées aux propriétés expérimentales afin de confirmer la structure de l'agrégat

correspondant. Aussi, les agrégats sont connus pour avoir des structures et des compositions bien déterminées. Ils comportent un nombre important d'isomères avec des énergies souvent dégénérées, et ce nombre augmente rapidement avec le nombre d'atomes. Expérimentalement, ces agrégats sont produits à des températures bien précises. L'agitation thermique permet de passer par différentes configurations d'isomère. Dans la prédiction des structures géométriques des agrégats, il est nécessaire d'explorer toutes les configurations géométriques possibles en cherchant la structure qui correspond à une énergie plus basse. Autrement dit, il est difficile de déterminer l'état fondamental, car il faut balayer toute la surface d'énergie potentielle [24].

Pour des systèmes de petites tailles, les méthodes *ab initio* basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité et la méthode "coupled cluster" [25, 26] sont les plus utilisées pour prédire les structures géométriques choisies par intuition physique ou par référence à des résultats connus sur des systèmes comparables. En revanche, pour des agrégats plus grands, il n'est pas possible de balayer toute la surface de l'énergie potentielle, car il faut trop de paramètres pour décrire toutes les géométries possibles : les méthodes *ab initio* deviennent alors trop lourdes. Dans ce cas, on se contente souvent de comparer les énergies pour quelques géométries différentes en imposant, soit les distances interatomiques, soit la symétrie des agrégats. Cela se fait à l'aide des calculs d'énergies approchées (méthodes semi-empiriques, Hamiltonien de type Hückel [27],...etc) peu coûteuses, couplées à des méthodes d'exploration des configurations géométriques puissantes (méthode Monte-Carlo, Algorithme génétique [28]..etc).

Il est clair que de tels procédés ne déterminent pas forcément la géométrie d'équilibre qui n'a aucune raison d'être régulière. En partant ainsi des géométries intuitives, les propriétés calculées ne sont pas forcément comparables aux expériences. Aussi, dans les agrégats, l'absence de contraintes implique une plus forte dépendance de la structure électronique de la géométrie. Par conséquent, l'identification des structures obtenues avec l'expérience dépend de la prise en compte des influences réciproques de la géométrie sur la structure électronique et vice versa.

1.5 Études expérimentales des agrégats

En laboratoire, les agrégats sont produits selon plusieurs procédés : condensation d'un gaz par détente, impact d'ions ou d'un faisceau laser sur une surface, ou par

évaporation thermique. Ensuite, ils peuvent être déposés sur un support, mais le plus souvent ils sont entraînés par un flux gazeux (ou accélérés, s'ils sont chargés) et dirigés vers une enceinte où on les étudie en vol. Parmi les nombreuses méthodes physiques utilisées, la spectrométrie de masse est la plus importante. Elle permet en effet de classer les agrégats selon le nombre n d'atomes ou de molécules qu'ils contiennent. Ainsi, les spectres de masses, pour certaines valeurs de n appelées (nombres magiques), font apparaître des agrégats plus abondants et donc susceptible d'être particulièrement stables. Cette information est utilisée pour la détermination de la structure géométrique. Il faut signaler que l'avancement de la physique des agrégats est en grande partie liés à la mise au point de sources fiables.

1.5.1 La spectrométrie de masse

Cette méthode permet de caractériser un ensemble de particules en les ionisant préalablement si elles sont neutres puis en les séparant en fonction de leur rapport masse/charge [29]. La technique expérimentale que nous allons décrire est celle de Cox *et al.* [30]. Elle couple un déflecteur conventionnel de Stern-Gerlach (Fig.1.4) avec une source de vaporisation laser d'agrégats LVCS (Laser Vaporization Cluster Source) [31] et un détecteur à spectrométrie de masse TOFMS (Time of Flight Mass Spectrometry) [32, 33].

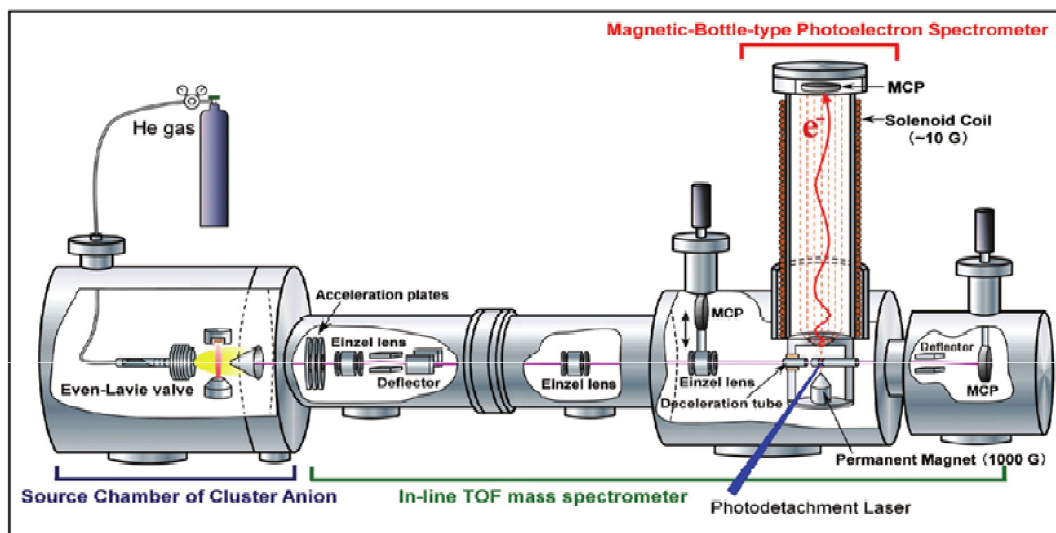


FIGURE 1.4 – Schéma du dispositif expérimental de production et de caractérisation des agrégats [32].

Les agrégats libres sont produits généralement dans une petite cavité de quelque mm^3 en vaporisant une fraction du matériau à étudier par un laser pulsé, alors que simultanément l'ouverture d'une vanne pulsée remplit cette cavité en introduisant un gaz neutre sous pression. Ce gaz appelé gaz porteur a un double rôle. D'une part, ses collisions avec les particules vaporisées facilitent la thermalisation et initient la formation des agrégats. D'autre part, il va former un jet supersonique en subissant une détente à la sortie de la chambre et ainsi entraîner les agrégats dans la zone du spectromètre de masse. La vitesse du jet est de l'ordre de 1300 ms^{-1} . L'avantage de cette source est de pouvoir, à priori, former n'importe quel type d'agrégats, y compris les agrégats mixtes, il suffit d'introduire le barreau de matériau désiré. Toutefois pour former des agrégats mixtes comme les agrégats binaire Mo-S ou Ag-S, il suffit de mélanger un des constituants avec le gaz porteur.

Le jet moléculaire contient des agrégats de différentes tailles, qui sont triés par la suite en fonction de leur masse pour les étudier. Pour cela, on utilise la spectroscopie par temps de vol dont le principe est d'accélérer les agrégats pour atteindre le détecteur après un vol libre. L'accélération et le temps de vol dépendent de la masse de l'agrégat. Par conséquent, deux agrégats de masse différentes ne sont pas détectés au même instant. Cette méthode a l'avantage de permettre l'acquisition d'un spectre complet à chaque tir laser. A la sortie du 2^{ème} écorceur, le jet moléculaire subit l'action d'un déflecteur magnétique avant d'être ionisé par un laser. Les agrégats ionisés entrent dans le TOFMS où ils sont triés en fonction de leurs temps de vol.

1.6 Applications

Depuis peu, on assiste à une véritable explosion de l'utilisation d'agrégats en nanotechnologie. L'exigence de miniaturisation des composants électroniques suscite un intérêt grandissant pour les nanoparticules. Actuellement, plus de 1000 produits à base de nanotechnologies sont commercialisés dans le monde, selon le recensement de l'association américaine Nanotech Project. A cause de la particularité que possède les nano-agrégats à travers leurs propriétés physico-chimiques différentes de celles du solide, ces systèmes fournissent un intérêt non seulement dans leurs applications industrielles, mais aussi dans leur modèles d'étude fondamental de croissance de la matière. Ils se retrouvent dans l'industrie, la catalyse, l'électronique, l'informatique, la biologie, le domaine de la santé...etc.

1.6.1 Application en catalyse

La forte réactivité chimique des agrégats métalliques qui résulte de l'insaturation des liaisons électroniques fait de ces derniers des outils très efficaces dans la chimie industrielle. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, des études fondamentales ont montré l'activité remarquable des nanoparticules d'or dispersées sur des supports oxydes. Les propriétés de ces particules sont étudiées le plus souvent sur des supports habituels en catalyse tels que l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2) et aussi la cérine (CeO_2). Ces particules sont très utilisées à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que la pétrochimie et le raffinage.

1.6.2 Application en médecine

L'utilisation principale des nano-agrégats ferromagnétiques se fait dans la lutte contre le cancer. L'un des premiers cas d'utilisation de ces molécules dans ce domaine fût la destruction d'une tumeur cancéreuse grâce à des nanoparticules à base de fer. En injectant ces particules de 15 nanomètres dans la tumeur, puis en soumettant le malade à un champ magnétique faisant vibrer les particules à 100 kHz. La température des cellules cancéreuses dépasse les 43° [11]. Elles sont ensuite détruites de l'intérieur car elles ne peuvent pas résister à une température aussi élevée. C'est le principe d'hyperthermie développé par Maier-Hauff et Jordan [33, 34].

Toujours dans le domaine médical, en 2012, des chercheurs britanniques ont mis au point un test à base de nanoparticules d'or qui permet de dépister à l'œil nu, les premiers stades d'une maladie ou d'une infection, comme le cancer de la prostate ou le VIH. Ce détecteur est constitué d'infimes particules d'or déposées sur un support en plastique. Il permet d'analyser le sérum contenu dans le sang du patient. Si ce sérum contient les marqueurs biologiques distinctifs d'une maladie, comme le p24 associé à une infection par le virus du sida ou l'antigène prostatique spécifique (PSA) servant à diagnostiquer un cancer de la prostate, les nanoparticules d'or réagissent, donnant ainsi une teinte bleue caractéristique à la solution remplissant le détecteur. En l'absence de ces marqueurs, les particules se séparent pour former de petites boules qui donnent une coloration rougeâtre. Selon ses inventeurs, ce prototype est dix fois plus sensible que les procédés actuels et dix fois moins cher à fabriquer [35].

1.6.3 Quelques applications dans l'industrie

Les nano-agrégats sont également utilisés pour booster les performances des lecteurs de DVD, des pneus, des carrosseries de voitures, des raquettes de tennis, des machines à laver, etc. Les industriels pharmaceutiques les exploitent aussi comme vecteurs pour transporter les principes actifs des médicaments vers les cellules cibles. Récemment dans le domaine de l'électronique, en 2016, une équipe de l'école polytechnique de Lausanne a montré qu'un feuillet de MoS_2 , se comporte comme un excellent semi-conducteur. Dans un feuillet de 0,65 nanomètre d'épaisseur, les électrons se déplacent comme dans le silicium, mais à la différence que l'on ne sait pas faire des couches aussi minces avec du silicium. Les physiciens affirment qu'avec MoS_2 , les transistors seraient 100000 fois moins gourmands en énergie que ceux fabriqués avec des LED et des cellules photovoltaïques [34].

Ces exemples montrent la possibilité et la faisabilité de l'industrialisation de technologies basées sur l'utilisation des agrégats divers et variés, et mettent en évidence le formidable potentiel des nanoparticules et sans doute leur prodigieux développement dans la prochaine décennie. Pour ces raisons là, il est important d'étudier et de bien comprendre les propriétés physico-chimiques de ces édifices de dimension nanométrique afin de bien manipuler ces nouvelles technologies.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur le concept d'agrégat en mentionnant les différents types d'agrégats qui peuvent exister, ainsi que les caractéristiques qui les distinguent les uns des autres. Nous avons présenté aussi les idées de base des méthodes théoriques et expérimentales utilisées dans la physique des agrégats ainsi que les différentes propriétés d'agrégats existantes et leurs domaines d'applications.

Bibliographie

- [1] M. Brack, Rev. Mod. Phys. 65, 677, (1993).
- [2] J. Jellinek, E.B. Krissinel, Chem. Phys. Lett. 258 283 (1999).
- [3] P.G. Reinhard, E. Suraud, Introduction to cluster Dynamics Wiley, New York, (2003).
- [4] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, "*Les agrégats libres ou quand les atomes s'assemblent pour devenir métal*", 1 (1988).
- [5] R. Maisonnny, Thèse de doctorat, Université de Caen/ Basse-Normandie, 46, (2011).
- [6] P.Joyes, Les agrégats inorganiques élémentaires, Ed. de Physique, Préface de J. Friedel, (1990).
- [7] L. Montagnon, thèse de Doctorat de l'université de Paul Sabatier, 9-10, (2007).
- [8] M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc. (London) 147-145, (1857).
- [9] G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig) 25, 377 (1908).
- [10] L. Luis, Luiz Marzan, Material Today 26 (2004).
- [11] F.D. Bouchait, Thèse de doctorat, Université de Limoge, France, 38 (2005).
- [12] R.C. Baeltzold, Surf. Sci. 106, 243 (1981).
- [13] G. Franck, Thèse de Doctorat de l'université de Claude Bernard, 13, (2002).
- [14] M.M. Kappes, M. Schar, P. Radi, E. Schumacher, J. Chem. Phys. 84 1863 (1986).
- [15] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, Leygnier, R. Pflaum, J. Weiner, Z. Phys. D, 12 199 (1989).
- [16] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, Chem. Phys. Lett. 159 221 (1989).
- [17] U. Ray, M.F. Jarrold, J.E. Bower, J.S. Kraus, Chem. Phys. Lett. 159 221 (1989).
- [18] S.C. Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J.R. Heath, F.K. Tittel, R.F. Curl, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. Lett. 87 4074 (1986).
- [19] K. Sattler, J. Dutreix, A. Dutreix, P. Jockey, Bases Physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie, Paris : Masson et Cie, (1963).
- [20] R. Pflaum, K. Sattler et E. Recknagel, Phys. Rev. B, 33 1522 (1986).
- [21] O.F. Hagena, W. Obert, J. Chem. Phys. 56 1793 (1972).
- [22] J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, G. torchet, J. Chem. Phys. 78 5067 (1982).

- [23] G. Bousquet, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III- Paul Sabatier, France, 37, (2008).
- [24] V. Deev, M.A. Collins, *J. Chem. Phys.* 122, 154 (2005).
- [25] D.G. Fedorov, K. Kitaura, *Chem. Phys. Lett.* 389, 129 (2004).
- [26] D. Goldberg, *Algorithmes génétiques*, Addison–Wesley France (1994).
- [27] V.N. Felsobuki, I.J. Ellak, *Chem. Educ.* 66, 821 (1989).
- [28] H. Frohlich, *Physica* 4, 406 (1937).
- [29] D.M. Cox, D.J. Trivor, R.L. Whetten, E.A. Rohlfing, A. Kaldor, *Phys. Rev.*B32, 7290 (1983).
- [30] T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Power, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 74, 651 (1981).
- [31] W.C. Wiley, I.H. Melazem, *Rev. Sci. Instrm* 26, 1150 (1951).
- [32] J.P. Bucher, L.A. Bloomfield, *International Journal of modern Physics B* 4, 7, 1079-1114 (1993).
- [33] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Schirra, T. Schiestel, H. Schmidt, R. Felix, *J. Magn. Mat.* 194, 185 (1999).
- [34] M. Johannsen, U. Gneveckow, L. Eckelt, A. Feussner, N. Waldofner, R. Scholz, S. Deger, P. Wust, S.A. Loening, A. Jordan, *Int. J. Hyperthermia*, 1, (2005).
- [35] B.S. Desai, R.S. Madhvapathy, A.B. Sachid, J. PabloLlinas, Q. Wang, G. Ho Ahn, G. Pitner, M.J. Kim, J. Bokor, C. Hu, H.S.P. Wong, A. Javey, *Science* 354, 99 (2016).

Chapitre 2

Cadre théorique et numérique

Sommaire

2.1	Introduction	20
2.2	L'équation de Schrödinger	20
2.3	Approximations fondamentales	21
2.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	21
2.3.2	Approximation de Hartree	23
2.3.3	Approximation de Hartree-Fock	24
2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	25
2.4.1	Approche de Thomas et Fermi	25
2.4.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	26
2.4.3	Équations de Kohn et Sham	27
2.4.4	Approximation de la densité locale	29
2.4.5	Approximation du gradient généralisé (GGA)	30
2.5	Calcul de la structure électronique	31
2.5.1	Résolution numérique des équations de Kohn-Sham	31
2.5.2	La méthode PAW	34
2.5.3	L'optimisation de la géométrie	35
2.5.4	Démarche de résolution numérique	36
2.6	Le code VASP	37
2.7	Conclusion	37
	Bibliographie	38

2.1 Introduction

Le calcul de la structure électronique des systèmes à plusieurs électrons et noyaux en interaction est très important pour la compréhension d'un très grand nombre de propriétés physico-chimiques des matériaux. Mais ce calcul présente aussi une tâche rarement accomplie avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes. En effet, pour solutionner ces problèmes dits à "N-corps" il faut avoir recours à plusieurs approximations pour simplifier les calculs.

Depuis le siècle dernier, plusieurs techniques de calculs de structures électroniques ont été développées. Nous distinguons deux catégories principales, à savoir : les méthodes semi-empiriques qui font appel à des résultats expérimentaux et les méthodes de premiers principes ou *ab initio* qui ne requièrent aucun paramètre ajustable. Les méthodes *ab initio* utilisent la résolution d'équations intégrodifférentielles qui régissent l'état du système. Elles permettent de simuler et de calculer les différentes propriétés physico-chimiques de systèmes de plus en plus complexes. Ce succès est dû en même temps, à l'amélioration régulière de l'outil informatique et au développement des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces méthodes, donnent de bon résultats sans introduire de paramètres expérimentaux et ils sont en bon accord avec les méthodes expérimentales.

Afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats de molybdène dopées par un seul atome de soufre Mo_nS ($n= 2,10$) et celles de sulfure d'argent $\text{Ag}_n\text{S}_m^{0/-}$ ($n= 1,4$ et $m= 1,4$) objet de notre étude, nous avons utilisé le code *ab initio* VASP. Dans ce qui suit, nous allons rapporter les principaux points sur lesquels repose ce code, à savoir les approximations fondamentales associées à la DFT, qui sont à la base de nos calculs.

2.2 L'équation de Schrödinger

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde ψ , qui satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1] :

$$H\psi = E\psi, \tag{2.1}$$

où H est l'opérateur Hamiltonien du système, dont les valeurs propres E désignent les valeurs de l'observable énergie totale. Pour un système constitué de N_e électrons en interaction, de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}$ et de masse m_e , plus N_n noyaux de

charge Z , de masse M_n et de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}$. L'opérateur Hamiltonien H s'écrit comme suit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}. \quad (2.2)$$

Les deux premiers termes de l'équation 2.2, représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, respectivement. Les trois derniers termes, représentent les interactions électron-électron, électron-noyau et l'interaction noyau-noyau, respectivement. Dans l'expression de l'Hamiltonien du système, les mouvements des électrons et des noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à $(N_e + N_n)$ corps en interaction, dont la résolution analytique et rigoureuse de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations.

2.3 Approximations fondamentales

2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (2.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation est fondée sur la grande différence d'inertie entre les électrons et les noyaux : les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Il s'ensuit que les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux (Fig.2.1).

La fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$ du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}), \quad (2.3)$$

où $\Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$ celle du système électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position $\vec{R} \equiv (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n})$. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du

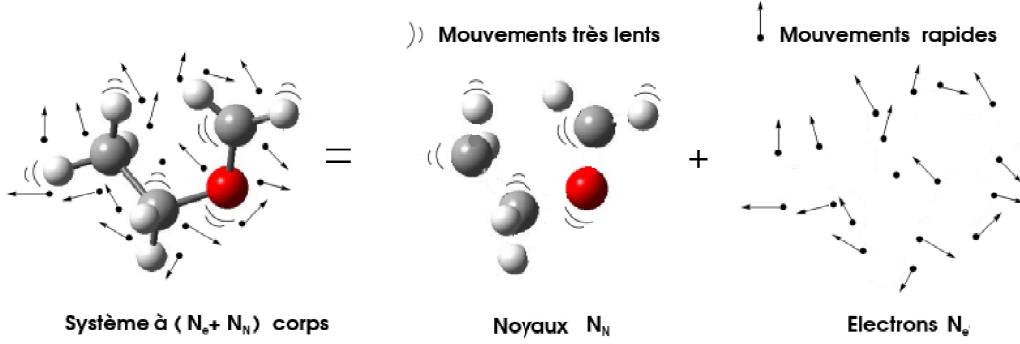


FIGURE 2.1 – Illustration de L'approximation de Born-Oppenheimer.

système donné par l'équation 2.2, peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_N, \quad (2.4)$$

où H_e et H_N désignent les Hamiltoniens électronique et nucléaire, respectivement donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}, \quad (2.5)$$

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \nabla_a^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}. \quad (2.6)$$

Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux et l'équation de Schrödinger du système se sépare en deux équations ; l'équation de Schrödinger nucléaire donnée par :

$$H_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = E_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n), \quad (2.7)$$

et celle correspondant au système électronique :

$$H_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}). \quad (2.8)$$

A présent, le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}). \quad (2.9)$$

Même à ce stade d'approximation, la présence du terme bi-électronique associé à l'interaction électron-électron rend la résolution analytique de cette équation impossible.

2.3.2 Approximation de Hartree

L'approximation introduite par Hartree en 1928 [3], consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants, où chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). La fonction d'onde électronique du système est alors le produit directe des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}_i)$:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i). \quad (2.10)$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (2.5), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right). \quad (2.11)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N_e électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.12)$$

où :

$$U_i(\vec{r}) = - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_a|}, \quad (2.13)$$

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}') e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.14)$$

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} |\phi_j(\vec{r})|^2. \quad (2.15)$$

$U_i(\vec{r})$ est le potentiel extérieur des noyaux, $V_H^i(\vec{r})$ est le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree et $\rho_i(\vec{r})$ représente la densité électronique.

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendants et il n'existe aucune méthode directe permettant de les calculer simultanément. La fonction d'onde donnée par l'équation (2.10) est incomplète, car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions, une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

2.3.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [5] a montré, que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

où \vec{r} et $\vec{\sigma}$ sont les variables d'espace et de spin, respectivement. Écrite sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons, en accord avec le principe d'exclusion de Pauli. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.17)$$

où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d^3r' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}). \quad (2.18)$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégrodifférentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à débiter avec un jeu de spin-orbitales d'essai $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N_e}$ dans les équations

de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixée par l'opérateur.

Il faut signaler que le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations de Hartree-Fock compliquée.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [6] et Fermi [7]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'une fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [8] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.4.1 Approche de Thomas et Fermi

Dans le modèle de Thomas [6] et Fermi [7], un système dont la densité électronique n'est pas uniforme, mais qui varie lentement, est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Dans chaque cellule, les électrons ont un comportement identique à celui d'un gaz électronique homogène de densité constante $\rho(\vec{r})$ et sans interaction évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, donné par l'équation suivante :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.19)$$

Le modèle de Thomas et Fermi, constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.20)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(\vec{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique $\rho(\vec{r})$

dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron. Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonctionnelle erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [8] ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel les propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique. Ils ont montré qu'il existe une fonctionnelle unique de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée au principe variationnel.

Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux, le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

Théorème 1

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} . A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r, \quad (2.21)$$

avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})], \quad (2.22)$$

où $F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle donnée par la somme des énergies cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental.

Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré $E[\rho(\vec{r})]$, avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu, \quad (2.23)$$

où μ est une constante de Lagrange qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e, \quad (2.24)$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (2.25)$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$, ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2.4.3 Équations de Kohn et Sham

Afin de déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham [9] ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'un système fictif (système de Kohn-Sham) d'électrons sans interaction mais de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système réel. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.26)$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.27)$$

Nous avons :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (2.28)$$

Nous posons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (2.29)$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champ effectif V_{eff} . L'équation (2.25) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}). \quad (2.30)$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit anti-symétrique des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes de Kohn et Sham suivant :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.31)$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.32)$$

Les équations de Kohn et Sham se généralisent aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisés (\uparrow et \downarrow) ; elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}), \quad (2.33)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}), \quad (2.34)$$

où $\rho^\uparrow(\vec{r})$ et $\rho^\downarrow(\vec{r})$ représentent, respectivement, les densités des électrons de spin \uparrow et de spin \downarrow .

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction, si la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

2.4.4 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA), a été introduite par Kohn et Sham. Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\vec{r})d^3r + \int |\nabla\rho(\vec{r})|^2 \varepsilon_{xc}(\vec{r})d^3r, \quad (2.35)$$

où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$. L'approche LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.36)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par l'expression suivante :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})}. \quad (2.37)$$

La LDA généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (\uparrow et \downarrow), est connue sous le nom de LSDA. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (2.38)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}), \quad (2.39)$$

$$V_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})}. \quad (2.40)$$

Il existe différentes expressions du potentiel d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisées en LDA et LSDA. Les plus fréquentes sont les paramétrisations de Hedin et Lundqvist [10], Von Barth et Hedin [11], Janak [12], Ceperley et Alder [13] ainsi que les paramétrisations de Perdew et Zunger [14], Vosko, Wilk et Nusair [15]. La LDA est une approximation, pratique dans les calculs numériques.

Elle donne des résultats exactes pour des systèmes dont la densité varie lentement. Cependant, cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules, donc raccourcit les distances de liaison, comme elle sous-estime les barrières de potentiel (gap) dans les semiconducteurs et les isolants. Par exemple, elle prédit une structure cubique à faces centrées plus stable pour le fer, alors que c'est la structure cubique centrée qui est la plus stable à température ambiante [16, 17].

2.4.5 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système réel est non seulement pas uniforme, mais elle peut varier rapidement dans l'espace. La manière la plus simple d'améliorer la LDA, est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Une première idée, consiste à tenir compte du terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée par Kohn et Sham. Cette approximation est connue sous le nom de l'expansion du gradient GEA (de l'anglais "Generalized Expansion Approximation") :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) \chi^2 d\vec{r}, \quad (2.41)$$

où $\chi = |\nabla\rho(\vec{r})|/\rho^{4/3}(\vec{r})$ est une variable sans dimension appelée gradient de la densité réduite.

La GEA donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Mais pour les systèmes dont la densité électronique varie fortement, cette approximation s'avère moins bonne que la LDA.

La GGA consiste à écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation sous la même forme que la LDA, mais avec une densité d'énergie d'échange et de corrélation qui est fonction de la densité électronique et du module de son gradient :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (2.42)$$

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et peut s'avérer plus efficace dans de nombreux cas. En effet, elle donne de meilleurs résultats pour les énergies d'activations des réactions chimiques [18-20]. Elle est de plus, mieux appropriée que la

LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules [21-22] et des solides [23-25].

De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation telles que celles de Langreth et Perdew [26], Langreth et Mehl [27], Huand et Langret [28], Perdew [29], Perdew et Wang [30], Becke [31], Perdew, Wang et Becke [32] et Perdew, Burk et Ernzerhof [33] (PBE). L'approximation GGA-PBE permet d'obtenir de meilleurs résultats pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [34-39].

2.5 Calcul de la structure électronique

2.5.1 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

La méthode principale pour résoudre les équations de la DFT est basée sur la propriété de symétrie par translation propre aux systèmes périodiques. Étant donné que l'espace de Hilbert décrivant les fonctions d'onde du système est de dimension infinie, une résolution complète est exclue. Cependant, une grande partie des propriétés physiques du système peut être décrite par un nombre restreint de vecteurs de base. Plusieurs méthodes ont été développées pour trouver une base adéquate de départ, permettant d'effectuer les calculs sur un espace tronqué tout en gardant les propriétés physiques du système [40].

Afin de résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, on développe les fonctions d'onde ψ_i sur des fonctions de base. Généralement on distingue deux classes différentes de fonctions de bases. Parmi celles-ci figurent : i) les bases de fonctions localisées, ii) les bases systématiques. Les fonctions sont souvent des bases construites sur des gaussiennes centrées sur les atomes du système pour représenter les orbitales atomiques. Quant aux fonctions de bases systématiques, elles représentent des bases dont chaque fonction n'a pas nécessairement de réalité physique pour le problème étudié. Elles simplifient cependant le traitement mathématique du problème. Elles ont par ailleurs l'avantage de pouvoir être facilement étendues afin d'améliorer la description de la fonction d'onde globale [41].

Pour les systèmes périodiques, la base la plus naturelle est la base continue des ondes planes, ce qui revient à calculer la transformée de Fourier des fonctions ψ_i . Le traitement numérique de bases continues n'est pas possible, il faut avoir une base discrète. Ceci peut être réalisé en travaillant sur des systèmes périodiques, en passant ainsi de la transformée de Fourier à des séries de Fourier. Par ailleurs, pour les systèmes périodiques, le théorème de Bloch permet de décrire toute fonction d'onde

comme le produit d'une onde plane de vecteur d'onde \vec{k} (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction radiale F ayant la périodicité du système. Cette fonction F se décompose en série de Fourier, ce qui permet d'écrire :

$$\psi_{i,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} F(r) = \sum C_{i,k,G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, \quad (2.43)$$

où les vecteurs \vec{G} sont des vecteurs du réseau réciproque, tel que $\vec{G}\cdot\vec{r} = 2\pi m$, avec \vec{r} un vecteur du réseau direct et m un nombre entier quelconque.

Le fait de rendre le système périodique permet d'exprimer exactement les fonctions d'onde de Kohn-Sham dans une base discrète. Ceci a pour conséquence de rajouter parfois dans le système à calculer des interactions qui n'existent pas dans le système réel, par exemple, la présence d'un défaut dans une boîte reproduite par périodicité.

La boîte élémentaire utilisée pour le calcul est appelée supercellule. Lors d'un calcul, il faut vérifier que l'augmentation de la taille de la supercellule ne fait pas varier l'énergie du défaut, ce qui constitue un premier critère pour vérifier la convergence. Les équations de Kohn-Sham exprimées dans la base des vecteurs \vec{G} pour un vecteur \vec{k} donné s'écrivent :

$$\sum_{\vec{G}} \left[\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{G})^2 \delta_{GG'} + TF(F)(\vec{G} - \vec{G}') \right] C_{i,k,G'} = \epsilon_i C_{i,k,G}, \quad (2.44)$$

où $\delta_{\vec{G}\vec{G}'}$ représente le symbole de Kronecker et $TF(F)(G)$ la transformée de Fourier de la fonction F prise en G . Pour résoudre numériquement ce problème, nous limitons la base des vecteurs \vec{G} au-delà d'un certain vecteur dit de coupure \vec{G}_c . Nous pouvons alors écrire l'équation 2.44 sous forme matricielle et associer aux valeurs propres ϵ_i les vecteurs propres de composantes $C_{i,k,G}$. Le choix de \vec{G}_c est un autre paramètre important des calculs qui seront présentés par la suite. On associe à ce vecteur une énergie, que nous appellerons énergie de coupure E_c définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2(\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}. \quad (2.45)$$

Plus cette énergie est grande, plus la base utilisée pour le calcul est grande. Les ondes planes de grandes énergies correspondent aux variations rapides des fonctions d'ondes. Il s'avère que les contributions des ondes planes de grandes énergies deviennent négligeables quand G^2 devient grand (les $C_{i,k,G}$ tendant vers 0). Ceci justifie l'introduction d'une coupure. Il conviendra tout de même de vérifier la convergence en énergie de coupure en testant l'évolution de l'énergie avec l'augmentation de E_c . La diagonalisation donne les solutions des équations de Kohn-Sham pour un vecteur

donné \vec{k} de la zone de Brillouin. L'énergie totale du système s'obtient en intégrant sur la zone de Brillouin. Là encore, il faut discrétiser le problème pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration. On notera que plus la supercellule est grande, plus la 1^{ère} zone de Brillouin est petite, donc plus la discrétisation pourra être limitée. Cette opération de discrétisation s'appelle le maillage au point k de la zone de Brillouin. Différentes méthodes ont été proposées ; la plus simple et la plus courante est celle proposée par Monkhorst et Pack [40-42].

Les différents paramètres utilisés par la suite, permettant de résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham sont : la taille de la supercellule, le maillage aux points k (nécessaire pour intégrer dans la zone de Brillouin) et l'énergie de coupure, qui limite la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions d'ondes. Ces paramètres nous serviront tout au long de ce travail.

La résolution des équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Autrement dit une résolution basée directement sur tous les états de la fonction d'onde n'est pas envisageable numériquement. Pour contourner cet obstacle nous avons utilisé deux approximations.

Approximation du cœur gelé : Une grande partie des propriétés physiques et chimiques des solides dépend beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, fortement liés au noyau. Par exemple, la liaison covalente est essentiellement formée par des électrons de valence. Dès lors, nous pouvons supposer que les électrons de cœur sont peu affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux dans l'atome isolé : c'est l'approximation du cœur gelé [39]. En terme de densité, cela revient à supposer que : $n(r) = n_{cœur} + n_{valence}$. Il faut signaler que cette séparation entre électrons de cœur et électrons de valence n'est pas toujours très claire : tout dépend de l'atome, de son environnement et du degré d'approximation considéré [43].

Approximation des pseudo potentiels : Cette approximation permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. Elle consiste à remplacer le potentiel ionique V_{el-nu} par un pseudo potentiel V_{ps} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes ψ_{ps} au lieu des vraies fonctions d'ondes ψ ayant les mêmes états propres dans l'équation de Schrödinger atomique. Ce potentiel est construit de façon à reproduire les propriétés de diffusion pour les vraies fonctions d'onde de valence, tout en faisant en sorte que la pseudo-fonction d'onde n'ait pas de nœud dans la région de cœur définie par un rayon de coupure r_c qui est optimisé

pour chaque orbitale [40] (Fig.2.2). Au-delà de la région de cœur, le pseudo potentiel se réduit au potentiel ionique de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui se traduit par la condition :

$$V_{ps}(\vec{r}) = V_{el-nu}(\vec{r}), \quad (2.46)$$

$$\psi_{ps}(\vec{r}) = \psi(\vec{r}), \quad (2.47)$$

pour $\|\vec{r}\| > r_c$.

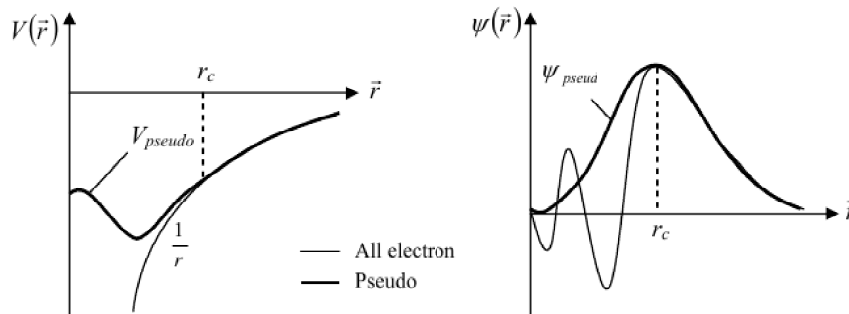


FIGURE 2.2 – Pseudo potentiel, fonction d'onde réelles et pseudo-fonction d'onde.

2.5.2 La méthode PAW

L'idée de la méthode PAW (de l'anglais "Projected Augmented Waves") 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 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 planes dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones (Fig.2.3). 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 à décrire les états de valence de manière satisfaisante. A l'intérieur des cœurs, par contre, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charges électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charges possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en onde planes [44]. Nous sommes donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans

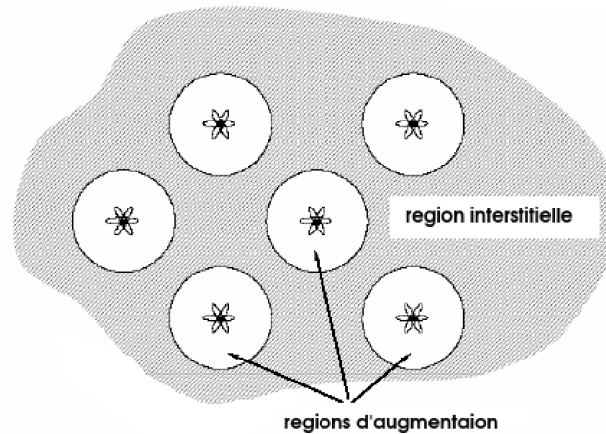


FIGURE 2.3 – Décomposition de l'espace physique en région d'augmentation et en région interstitielle.

ces deux régions de l'espace. Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes. À l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé est nettement mieux adaptée au potentiel qui y règne.

Dans le code VASP sont utilisées des données PAW standardisées pour une meilleure reproductibilité des calculs à travers une base de pseudo-potentiels PAW d'une part dans l'approximation GGA de type PW91 [39] appelée PAW-GGA et d'autre part dans l'approximation LDA de type Ceperley et Adler [43] paramétrisée par Perdew et Zunger [44] appelée PAW.

2.5.3 L'optimisation de la géométrie

Les approches précédentes considèrent les noyaux du système comme un champ électrique externe fixe. En principe, l'énergie électronique peut être obtenue pour n'importe quelle configuration d'ions d'une même molécule. Pour obtenir la structure énergétiquement la plus stable, il est nécessaire de minimiser les forces internes agissant entre les atomes du système moléculaire ou cristallin pour arriver à une structure où la somme des forces internes est aussi proche possible de zéro. Cela conduit à une procédure itérative que l'on appelle optimisation de géométrie qui se déroule en trois étapes :

-a) Une fois l'énergie totale du système connue, nous calculons les forces internes f_i qui agissent sur chaque atome i à l'aide du théorème d'Hellmann-Feynman [39] :

$$f_i = \frac{\delta E}{\delta r_i} = \langle \psi | \frac{\delta H}{\delta r_i} | \psi \rangle . \quad (2.48)$$

-b) Si les forces sont plus grandes qu'un seuil donné (qui dépend de la précision que l'on recherche dans le calcul), nous cherchons à les minimiser en utilisant un algorithme (gradient conjugué, simplex, newton-raphson), selon les cas, et nous obtenons une nouvelle configuration ionique.

-c) Nous calculons à nouveau l'énergie électronique et les forces, et nous réitérons l'opération.

2.5.4 Démarche de résolution numérique

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points k et une énergie de coupure E_c donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé convergé si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil, (Fig.2.4). Pour calculer la densité électronique, il faut remplir les niveaux électroniques jus-qu'au niveau de Fermi. Cette étape peut s'avérer délicate, en particulier dans les métaux lorsqu'on s'approche d'une discontinuité dans la structure de bandes. Il faut alors un échantillonnage très fin de la zone de Brillouin.

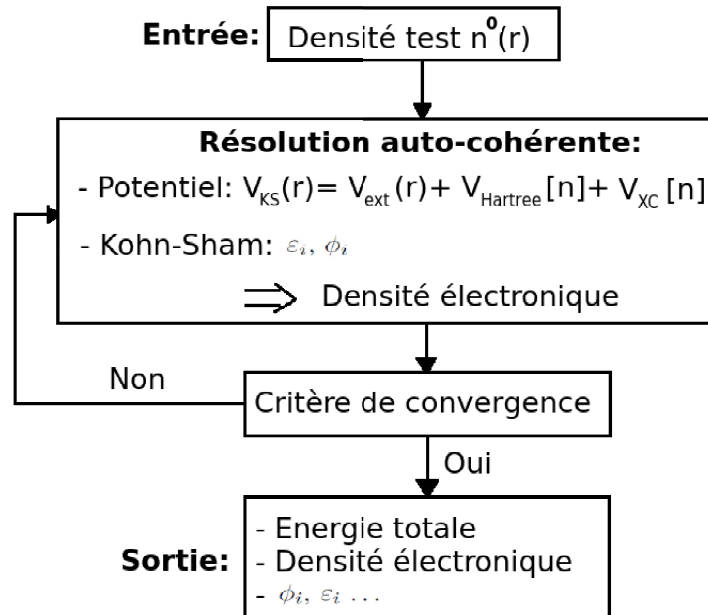


FIGURE 2.4 – Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham.

2.6 Le code 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. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrisée par Perdew et Zunger [44]. Les variations locales de la densité sont prises en compte, en ce qui nous concerne, par la fonctionnelle PBE [33]. 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 pseudo-potentiels de Vanderbilt [45] et ou de PAW [46]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique.

Dans ce code, 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 charges qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson [47-48], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS) [48]. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [41]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [48] et gradients conjugués [49].

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les principales idées physiques qui sont mises en jeu dans ce domaine. Nous avons présenté la méthodologie que nous avons utilisé tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est implémenté dans le code de calcul VASP. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Dans le prochain chapitre nous examinerons les propriétés structurales des agrégats Mo_n ($n=2-10$) en effectuant des tests de convergence vis-à-vis des différents paramètres entrant en jeu, telle que la dimension de la base ...etc.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik* 79, 361 (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Annalen Der Physik* 84, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Combridge philos : Soc.* 24, 89 (1928).
- [4] W. Pauli, *Phys. Rev.* 58, 719 (1940).
- [5] V.Z. Fock, *Phys. Rev.* 61, 126 (1930).
- [6] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1928).
- [7] E.Z. Fermi, *Phys. Rev.* 48, 73 (1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136, 864 (1964).
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A.* 140, 1133 (1965).
- [10] L. Hedin, B.I. Lundqvist, *J. Phys. C.* 4, 2064 (1971).
- [11] U.V.Barth, L. Hedin, *J. Phys. C.* 5, 1629 (1972).
- [12] J.F. Janak, *Phys. Rev. B.* 16, 255 (1977).
- [13] D.Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 4264 (1980).
- [14] J.Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23, 5048 (1981).
- [15] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *J. Can, Phys. Rev.* 58, 1200 (1980).
- [16] S.H.Vosko, L. Wilk, *Phys. Rev. B.* 22, 3812 (1980).
- [17] C.S. Wang, B.M. Klein, H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1852 (1985).
- [18] D. Porezag, M.R. Perderson, *J. Chem. Phys.* 102, 9345 (1995).
- [19] J. Backer, M. Muir, J. Zelm, *J. Chem. Phys.* 102, 2063 (1995).
- [20] L. Fan, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10890 (1992).
- [21] B.G. Johnson, P.M.W. Gill, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 98, 5612 (1993).
- [22] A.D. Becke, *J. Chem, Phys.* 97, 9173 (1992).
- [23] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, *Phys. Rev. B.* 54, 5326 (1996).
- [24] M. Kôrling, J. Hâglund, *Phys. Rev. B.* 45, 13293 (1992).
- [25] A. Garcia, C. Alsässer, J. Zhu, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B.* 46, 9829 (1992); 47, 4150 (1993).
- [26] D.C. Langreth, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 21, 5469 (1980).
- [27] D.C. Langreth, M.J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981).

- [28] C.D. Huand, D.C. Langreth, *Phys. Scr.* 32, 391 (1985).
- [29] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33, 8822 (1986).
- [30] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* 33, 8800 (1986).
- [31] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38, 3098 (1988).
- [32] J.P. Perdew, Y. Wang, K. Burke, *Phys. Rev. B.* 57, 16533 (1996).
- [33] J.P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
- [34] T. Asada, K. Terakura, *Phys. Rev. B.* 46, 13599 (1992).
- [35] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B.* 40, 1997 (1989).
- [36] V. Ozolins, M. Kurling, *Phys. Rev. B.* 48, 18304 (1993).
- [37] M. Filatov, W. Thiel, *Phys. Rev. A.* 57, 189 (1998).
- [38] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2544 (1999).
- [39] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* 91, 146403 (2003).
- [40] H.J. Monkhorst et J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [41] R.P. Feynman. *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
- [42] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 2471 (1992).
- [43] D.M. Ceperly, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566-569, (1980).
- [44] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 45, 5048 (1981).
- [45] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [46] G. Kresse, et D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [47] E. Davidson, *J. Comp. Phys.* 17, 87 (1975).
- [48] D. Wood, *Chem. Phys. Lett.* 73, 393 (1980).
- [49] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, New York, 1986).

Chapitre 3

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Mo_n ($n= 2,10$)

Sommaire

3.1	Introduction	41
3.2	Résultats antérieurs sur les agrégats Mo_n	41
3.3	Étude préliminaire	42
3.3.1	Paramètres de simulation	42
3.3.2	Tests de transférabilité des pseudo-potentiels	44
3.4	Étude structurale des agrégats Mo_n, $n=3-10$	47
3.4.1	Agrégat Mo_3	47
3.4.2	L'agrégat Mo_4	48
3.4.3	L'agrégat Mo_5	49
3.4.4	L'agrégat Mo_6	50
3.4.5	L'agrégat Mo_7	51
3.4.6	L'agrégat Mo_8	52
3.4.7	L'agrégat Mo_9	53
3.4.8	L'agrégat Mo_{10}	54
3.5	Conclusion	55
	Bibliographie	56

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les travaux disponibles dans la littérature concernant les agrégats Mo_n auxquels nous ferons référence pour discuter nos propres résultats. Cela nous permettra de tester la validité de la méthode utilisée et de conforter certains paramètres de simulations. De plus nous aurons besoin de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour les agrégats dopés avec un seul atome de soufre S, dont les résultats sont discutés au chapitre 4.

3.2 Résultats antérieurs sur les agrégats Mo_n

Pis Diez [1] a étudié les petits agrégats de molybdène Mo_n , $n=2-4$, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces calculs montrent que le dimère Mo_2 à l'équilibre présente une longueur de liaison de 1.97 Å avec un moment magnétique de 2 μB . Le trimère Mo_3 et le tétramère Mo_4 correspondent à un triangle obtus de symétrie C_{2v} et à un tétraèdre distordu de symétrie D_{2d} respectivement. Min *et al.* [2] et Berces *et al.* [3] ont suggéré que le début d'une transition d'une structure linéaire vers une structure cubique centrée apparaît à Mo_6 et Mo_8 . Zhang [4] présente des calculs DFT utilisant une base d'onde plane telles qu'implémentées dans le code VASP, pour étudier les petits agrégats de molybdène purs. Il a trouvé que les agrégats de structures linéaires et planaires ont tendance à former des dimères et présentent des caractéristiques non métalliques significatives. Aguilera-Granja *et al.* [5, 6] ont rapporté que tous les agrégats Mo_n ($n=2-13$) ont une tendance à former des dimères et que leurs énergies de liaisons présentent un effet de parité. Dans des calculs plus récents, Min [7] discute l'effet de l'inclusion des états $4s$ et $4p$ sur les propriétés structurales et électroniques des petits agrégats de Mo_n en utilisant la méthode PAW. Il a montré qu'avec un pseudo-potentiel incluant les états $4s$ et $4p$, le problème de dimérisation (agrégation sous forme de dimères) disparaît.

Comme on peut le voir, les résultats concernant les agrégats Mo_n sont controversés. Le problème vient essentiellement de l'inclusion ou non des états $4s$ et/ou $4p$ dans les états de valence. Lorsque ces états ne sont pas gelés, le processus de dimérisation rapportés dans beaucoup de travaux antérieurs se trouve largement atténué, voir inexistant pour certaines tailles.

3.3 Étude préliminaire

Dan cette partie, nous allons préciser et justifier le choix des principaux paramètres de simulation utilisés dans la suite des calculs concernant aussi bien les agrégats de molybdène Mo_n que ceux des agrégats dopés Mo_nS . Le choix de la base et sa dimension (énergie de coupure), les paramètres des pseudopotentiels et des fonctionnelles sont fixés à partir des tests de calculs sur les propriétés connues des dimères Mo_2 , S_2 et Mo-S ainsi que sur les états massifs hexagonaux de molybdène pur et de disulfure de molybdène MoS_2 .

3.3.1 Paramètres de simulation

Pour les méthodes de calcul basées sur le formalisme de la DFT, le choix du niveau d'approximation est directement lié à la base des fonctions d'ondes, de la fonctionnelle d'échange et de corrélation entre les électrons ainsi qu'aux types de pseudo-potentiels utilisés. Généralement, la validité de la méthode est testée sur la reproduction d'un certain nombre de résultats expérimentaux connus aussi bien à l'échelle de l'état massif qu'à l'échelle atomique et diatomique. La méthode utilisée ici est basée sur la résolution des équations de Kohn et Sham polarisés dans une base d'ondes planes augmentée en utilisant l'approche PAW. Ce formalisme produit des résultats fiables sans avoir recours à l'utilisation des corrections non linéaires de cœur dans la génération des pseudo-potentiels, nécessaires pour l'étude des systèmes magnétiques. Cette méthode permet un juste équilibre entre un temps de calcul appréciable et des résultats comparables à ceux des méthodes tout-électrons. Nous verrons que les propriétés structurales et électroniques correspondantes sont bien reproduites en incluant les électrons $4p$ dans les états de valence de Mo qui vont donc participer avec les états $4d^5$ et $5s^1$ aux différentes liaisons chimiques Mo-Mo et Mo-S. Pour le soufre, seuls les états $3s^2$ et $3p^4$ ne sont pas gelés. Les effets d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans l'approximation du gradient généralisé en utilisant la fonctionnelle développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [8].

La relaxation des agrégats est faite dans une boîte ou super-cellule cubique et périodique de côté 15 \AA , assez large pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre l'agrégat et son image. 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 interatomiques, calculées par la méthode du gradient généralisé [8, 9], est de 10^{-3} eV/\AA .

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans l'étude d'un agrégat. Le soin qui lui est apporté va conditionner fortement la qualité des analyses ultérieures, car les conclusions peuvent changer totalement selon que toutes les géométries possibles auront été explorées ou non, et que ces géométries auront été relaxées rigoureusement ou non. La recherche des géométries les plus stables est délicate car il faut explorer parfois un grand nombre de structures (qui augmente avec le nombre d'atomes de l'agrégat) sans pour autant être sûr de l'état de base. Vu qu'ici la taille des agrégats est limitée à dix atomes, il nous a été possible d'explorer presque tous les arrangements atomiques plausibles sachant que certains ne pourront pas physiquement exister au regard de la nature des liaisons chimiques entre les différents éléments composant l'agrégat. La plupart des solutions initiales sont prises de la littérature existante ou alors générées intuitivement.

Certains auteurs [4, 5] ont, par exemple, trouvé que des structures planes et linéaires d'atomes de Mo ont tendance à s'agréger sous forme de dimères avec des liaisons à caractère non-métallique. Nous avons donc exploré ces structures à une et deux dimensions afin de vérifier si ce processus n'est pas lié aux méthodes et approximations utilisées dans les calculs. Effectivement, nous verrons que ce résultat est dû aux pseudo-potentiels dont les états $4p$ ont été gelés.

Une fois les structures initiales optimisées, elles sont réinjectées comme nouvelles solutions de départ avec différents arrangements de spins possibles. De plus, il faut noter que le molybdène est isoélectronique au chrome qui est un métal de transition ayant une bande $4d$ à moitié pleine (5 électrons) qui lui confère un arrangement de spins entre atomes premiers voisins de type anti-ferromagnétique. Nous avons alors considéré des solutions avec des couplages magnétiques parallèles et anti-parallèles ainsi que la possibilité d'orientations de spin non-colinéaires. Et dans le cas où des solutions sont dégénérées énergétiquement, nous diminuons la tolérance sur les forces inter-atomiques jusqu'à 10^{-4} eV. Et lorsque ce critère n'est pas satisfait en ne donnant pas lieu à une différence d'énergie appréciable entre deux isomères, nous faisons un calcul d'énergie de vibration au point zéro [10, 11]. Ce calcul consiste à déterminer les énergies électronique totales à une précision très élevée pour les petites molécules.

L'énergie vibratoire au point zéro (ZPVE) est la quantité non nulle d'énergie non électronique que les molécules possèdent à zéro Kelvin. Cela signifie, en effet, que les noyaux se déplacent toujours. Cette énergie doit être ajoutée à l'énergie électronique

calculée pour trouver l'énergie totale à une température égale à zéro. Il est donc nécessaire de calculer les fréquences vibratoires pour effectuer des comparaisons énergétiques précises. Il faut noter que l'optimisation des structures géométriques ne prend pas en compte les phénomènes de vibration-rotation des agrégats. En effet, l'algorithme de la dynamique moléculaire est basé sur les calculs self-consistents pendant lequel le réseau est figé pour chaque déplacement des atomes.

3.3.2 Tests de transférabilité des pseudo-potentiels

Afin de tester la précision de l'approche théorique utilisée, nous avons comparé nos résultats de calculs pour les dimères Mo_2 , S_2 et Mo-S, avec d'autres calculs disponibles dans la littérature. Dans le souci de s'affranchir de l'influence du changement de base avec la variation des distances interatomiques des agrégats, tous nos calculs ont été menés avec une énergie de coupure relativement importante, de l'ordre de 2 fois supérieure à celles avec lesquelles les pseudo-potentiels ont été optimisés. Comme le montre la figure 3.1, une énergie de coupure de 400 eV est largement suffisante pour les calculs de propriétés structurales et électroniques des agrégats de molybdène pur et molybdène-soufre.

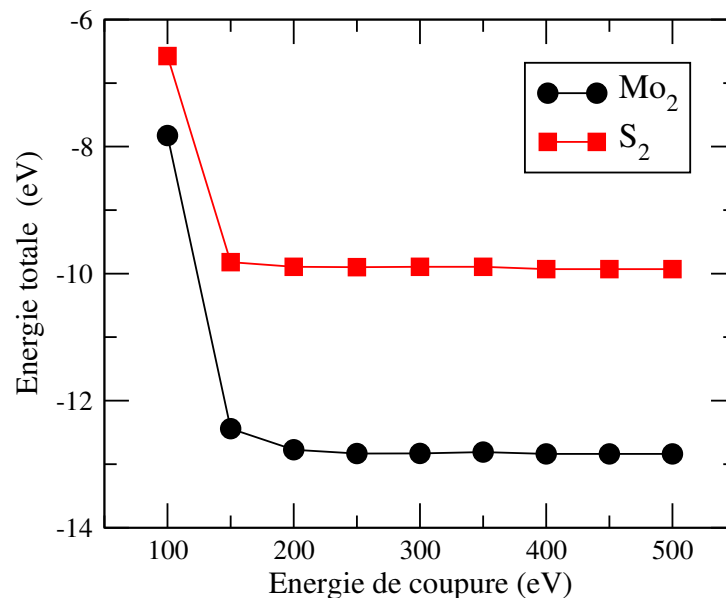


FIGURE 3.1 – Variation de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes pour un agrégat Mo_2 et S_2 .

Les courbes de la figure 3.2 montrent l'évolution de l'énergie totale des dimères Mo_2 , S_2 et Mo-S en fonction de leurs distances interatomiques. On donne également sur le

3.3. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

tableau 3.1, les résultats de calculs des distances d'équilibre r_e , des énergies de liaisons E_{el} , des potentiels d'ionisation IP , des affinités électroniques EA , des fréquences de vibration ν et des moments de spin M de ces éléments.

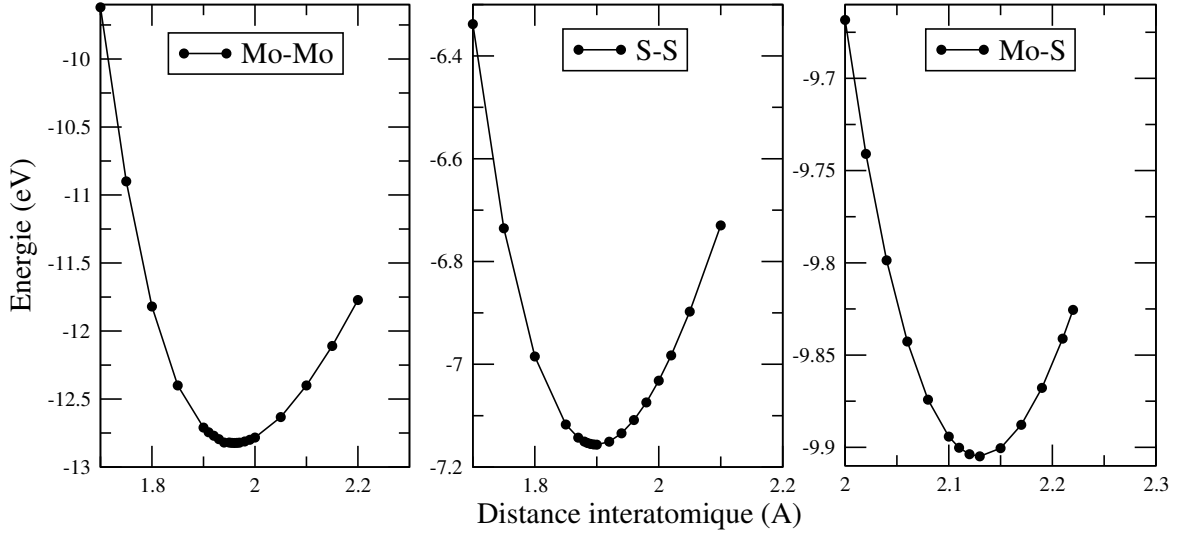


FIGURE 3.2 – Variation de l'énergie totale des dimères Mo_2 , S_2 et MoS en fonction de leurs distances interatomiques.

Dimère	$r_e(\text{Å})$	$E_{el}(\text{eV})$	$IP(\text{eV})$	$EA(\text{eV})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$M(\mu_B)$
Mo_2	1.96	1.81	6.99	0.75	476	0
Exp.	1.94 ^a	2.06 ± 0.38 ^b	7.09 ^c	0.72 ^d	447 ^e	0 ^e
S_2	1.88	2.63	9.92	1.52	723	2
Exp.	1.89 ^f	–	9.8 ± 0.5 ^g	1.56 ± 0.5 ^h	718 ⁱ	–
MoS	2.13	2.18	7.33	1.47	416	4
Exp.	–	–	–	–	–	–

^a [12], ^b [13], ^c [14], ^d [15], ^e [16] ^f [17], ^g [18], ^h [19], ⁱ [20].

TABLE 3.1 – Distance interatomique r_e , énergie de liaison E_{el} , potentiel d'ionisation IP , affinité électronique EA , fréquence de vibration ν , moment magnétique total M des dimères Mo_2 , S_2 et MoS . Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) disponibles sont également indiquées.

D'un point de vue théorique, en raison des différentes approximations inhérentes aux méthodes de calcul utilisées, il existe des écarts non moins importants entre les valeurs théoriques et expérimentales pour le dimère Mo_2 . Les distances calculées et

rapportées dans la littérature varient entre 1.65 et 2.10 Å, alors que les énergies de liaison correspondantes vont de 1.50 à 2.67 eV/atome [1, 2, 4–7, 21–23]. Les fréquences de vibration théoriques varient entre 360 et 552 cm⁻¹. La distance interatomique calculée ici (1.96 Å) est très proche des distances expérimentales 1.93 et 1.94 Å [12, 13, 16, 24]. Dans le cas où les états 4*p* sont gelés, comme dans la majorité des calculs antérieurs effectués par ailleurs, la distance calculée (1.70 Å) est nettement inférieure à la valeur mesurée, d'où l'importance des états 4*p* dans la formation de la liaison Mo-Mo.

Nous verrons que le processus de dimérisation (croissance sous forme de dimères) rapporté dans la majeure partie des articles publiés jusqu'à présent se trouve fortement atténué en incluant les électrons 4*p* dans les états de valence. L'énergie de liaison correspondante (1.81 eV/atome) ainsi que la fréquence de vibration (476 cm⁻¹) calculés ici sont également en très bon accord avec les valeurs expérimentales respectives : 2.06±0.38 eV/atome [13], 2.19 eV/atome [16] et 477 cm⁻¹ [16, 25].

Pour le dimère du soufre, la distance interatomique 1.88 Å, et la fréquence de vibration 723 cm⁻¹ calculées sont en bon accord avec les mesures expérimentales correspondantes 1.89 Å [17], 726 cm⁻¹ [26], 725±12 cm⁻¹ [27]. Pour l'énergie de liaison (2.63 eV/atome), il n'existe malheureusement pas de mesure expérimentale pour comparer.

3.4 Étude structurale des agrégats Mo_n , $n=3-10$

Pour chaque taille n , nous allons discuter les géométries optimisées des quatre premiers isomères uniquement, en les comparant à celles calculées par ailleurs. Nous précisons leurs énergies relatives, leurs groupes ponctuels de symétrie ainsi que leurs moments magnétiques totaux et locaux. Les propriétés électroniques et magnétiques correspondantes seront discutées dans le paragraphe suivant. Les résultats concernant Mo_2 ont été discutés au paragraphe précédent ; nous présentons le reste des résultats dans ce qui suit.

3.4.1 Agrégat Mo_3

L'état fondamental correspond à une structure triangulaire isocèle obtuse, de symétrie C_{2v} et de moment magnétique total $2 \mu_B$ (Fig .3.3). Les distances interatomiques 2.19 et 2.42 Å sont en bon accord avec les calculs DFT-GGA (2.17 et 2.42 Å) de Min *et al.* [2] utilisant des pseudo-potentiels de type PAW avec les états 4s et 4p comme états de valence. Ces résultats sont également comparables avec ceux de Pis-Diez *et al.* [1] (2.19 et 2.40 Å) en utilisant une méthode DFT-LSDA et de Bérces *et al.* [3] (2.20 et 2.42 Å) (2.17 et 2.42 Å) obtenus à partir d'un calcul DFT-GGA.

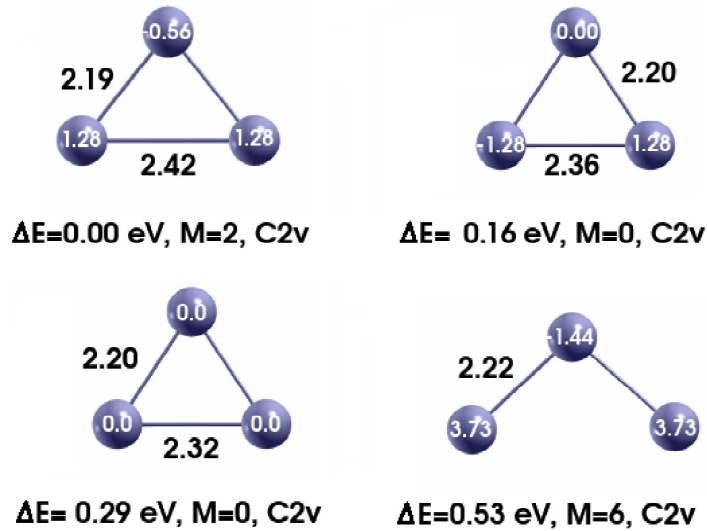


FIGURE 3.3 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_3 .

Dans notre calcul le moment magnétique total de $2\mu_B$ résulte d'un couplage ferro-

magnétique (F) entre les atomes les plus distants ($1.28 \mu_B$) et un arrangement antiparallèle (AP) entre les atomes plus proches voisins ($-0.56/1.28 \mu_B$). La même géométrie triangulaire avec un arrangement de spin AP entre deux atomes et un moment nul sur l'atome du sommet, ainsi qu'une structure non-magnétique (moments locaux nuls) ont des énergies plus élevées (0.16 et 0.29 eV respectivement). La solution avec un arrangement de spins parallèles (P) converge dans tous les cas (grands ou petits moments) vers l'état fondamental décrit précédemment. Il faut noter qu'un arrangement AP entre deux atomes de Mo, élément de transition $4d$ non magnétique à l'état massif, n'est pas une surprise sachant que Mo est isoélectronique au chrome, métal de transition de type AF. La frustration magnétique pouvant se manifester dans cet arrangement atomique triangulaire a été également testée en considérant d'éventuels états de spins non-colinéaires, mais ceux-ci convergent tous vers des configurations colinéaires. Le quatrième isomère situé à une énergie nettement plus haute de 0.53 eV est une structure triangulaire isocèle ouverte de symétrie C_{2v} , et de moment total $6\mu_B$.

3.4.2 L'agrégat Mo_4

Cet agrégat a été trouvé plus stable dans une structure géométrique non magnétique de type tétraédrique papillon de symétrie C_{2v} avec des distances égales (2.24 Å, 3.01 Å) (Fig 3.4).

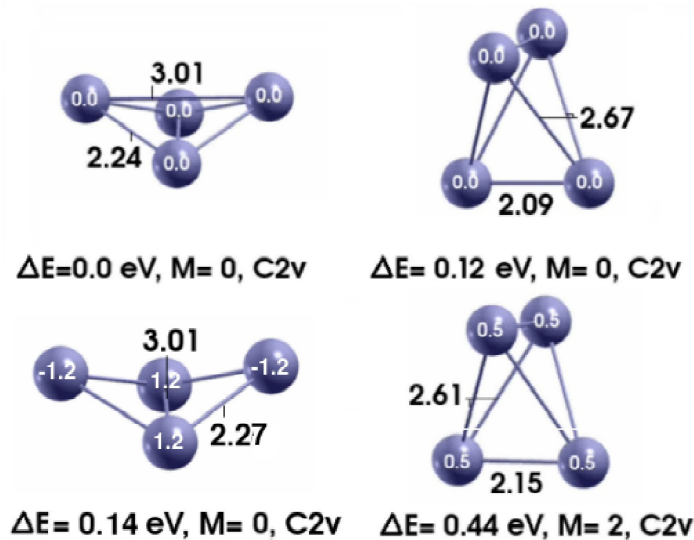


FIGURE 3.4 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_4 .

Ce résultat est en bon accord avec les calculs PAW-GGA de Min *et al.* [2] qui trouve des distances de 2.22 Å en incluant les états 4s et 4p dans la valence. Le deuxième isomère ($\Delta E=0.12$ eV) est quant à lui de structure tétraédrique allongée de symétrie C_{2v} et de distances non-équivalentes de 2.67 et 2.09 Å. Dans tous les cas, c'est la seule structure qui présente une distance inter-atomique Mo-Mo (2.09 Å), proche de celle du dimère libre (1.96 Å). La même structure avec des distances de 2.27 Å et un moment total nul résultant d'un arrangement AF ($\pm 1.20 \mu_B$) entre les atomes premiers voisins est le troisième isomère ($\Delta E=0.14$ eV). Un arrangement magnétique antiparallèle dans cette structure avec un moment total de $2 \mu_B$, toujours de symétrie C_{2v} , est le quatrième isomère avec une énergie nettement plus élevée ($\Delta E=0.44$ eV).

3.4.3 L'agrégat Mo_5

La structure fondamentale de cet agrégat est une bipyramide trigonale distordue de symétrie C_{2v} et de moment total $2 \mu_B$ (Fig 3.5).

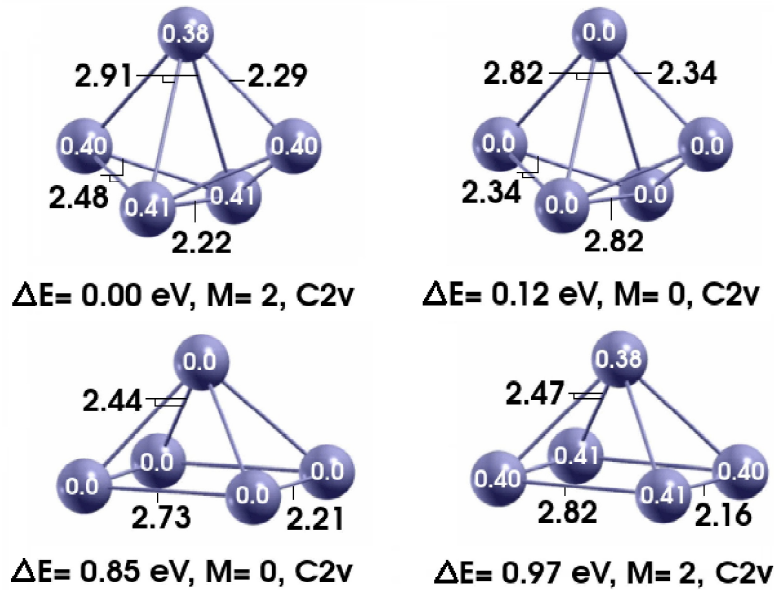


FIGURE 3.5 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_5 .

Ce moment résulte d'une polarisation parallèle de bas spins dont trois sont inéquivalents (0.40, 0.41 et 0.38 μ_B). Les configurations magnétiques anti-parallèles testées sont toutes instables ou alors convergent vers des solutions de type parallèle ; c'est d'ailleurs le cas pour tous les agrégats de taille plus grande. La plus petite distance de liaison

(2.22 Å) calculée pour cet agrégat demeure relativement grande vis à vis de celle du dimère (1.96 Å), confirmant ainsi l'absence d'un processus de dimérisation observé dans les agrégats de molybdène. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Min *et al.* [2]. La deuxième plus stable structure à 0.12 eV est une bipyramide trigonale non-magnétique et de symétrie C_{2v} . Elle comporte deux longueurs de liaison inéquivalentes de 2.34 Å (arêtes) et 2.82 Å (base).

Les troisième et quatrième structures les plus stables sont des isomères de spin avec des moments de 0 et $2 \mu_B$ et des énergies relatives de 0.85 et 0.97 eV respectivement. Ces deux structures diffèrent également par leurs distances inter-atomiques.

3.4.4 L'agrégat Mo_6

L'état fondamental se présente sous forme d'une bipyramide de symétrie C_{2v} et de moment magnétique nul (Fig 3.6), en accord avec les résultats de calcul PAW-GGA de Min *et al.* [7] où les états $4s$ et $4p$ ne sont pas gelés. Ici également, la plus petite distance de liaison Mo-Mo de 2.22 Å est relativement loin de celle du dimère (1.96 Å).

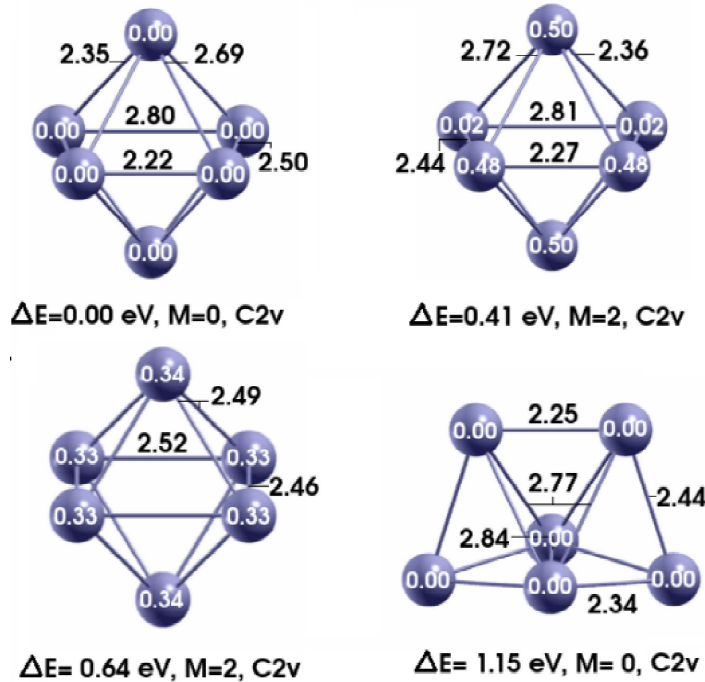


FIGURE 3.6 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_6 .

Cette même structure, polarisée en spin avec un moment total de $2 \mu_B$ est le

deuxième isomère ($\Delta E = 0.41$ eV). Le troisième isomère a une énergie de 0.64 eV est une bipyramide à base rectangulaire de côtés 2.46 et 2.52 Å et de moment magnétique total de $2 \mu_B$. Le quatrième isomère, avec une énergie relative de 1.15 eV, peut se voir comme un tétraèdre bichapeauté et non-magnétique.

3.4.5 L'agrégat Mo_7

Cet agrégat se présente sous forme d'une bipyramide pentagonale distordue de symétrie C_s et de moment magnétique totale $2 \mu_B$ (Fig 3.7). Ce moment résulte d'une polarisation de spins parallèles 2×0.17 , 2×0.18 , 0.27, 0.43 et $0.60 \mu_B$.

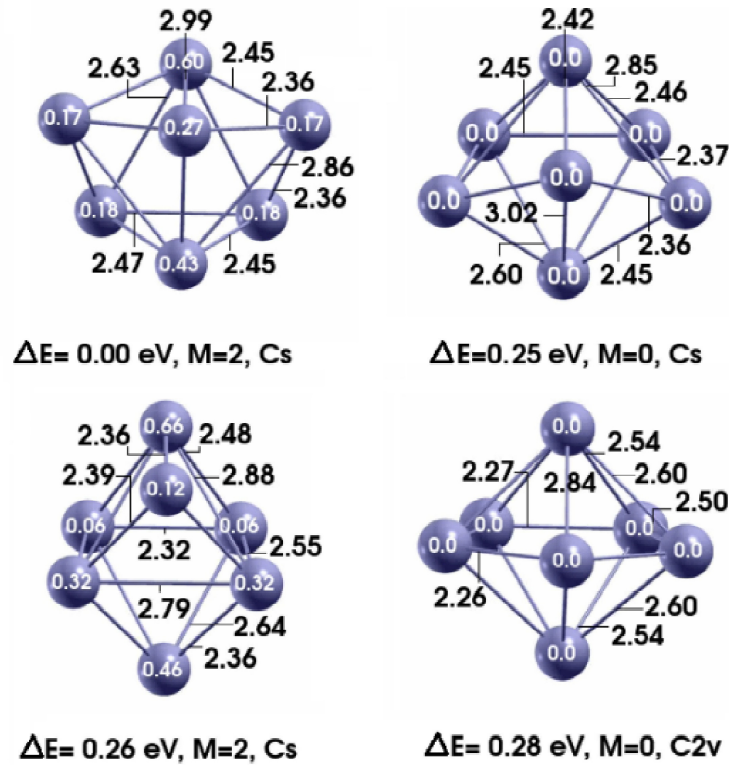


FIGURE 3.7 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_7 .

La deuxième plus stable structure à 0.25 eV, est une bipyramide carrée distordue chapeauté de symétrie C_s et de moment magnétique total nul.

Le troisième isomère consiste en une bipyramide à base trapèze de symétrie C_s , chapeauté sur l'un de ses sites creux triangulaire. Il se situe à une énergie de 0.26 eV. Quant au quatrième isomère, nos calculs prédisent une structure géométrique sous

forme d'une bipyramide à base pentagonale de symétrie C_{2v} et de moment nul. Par contre Zhang *et al.* [4] et Aguilera-Granja *et al.* [6] ont trouvé que cette structure est la plus stable.

3.4.6 L'agrégat Mo_8

Pour cet agrégat, nos calculs ont convergé vers une structure cubique distordue non magnétique de symétrie D_{4d} (Fig 3.8). Chaque atome établit quatre liaisons avec ses voisins dont deux ne sont pas équivalents (2.47 Å et 2.48 Å).

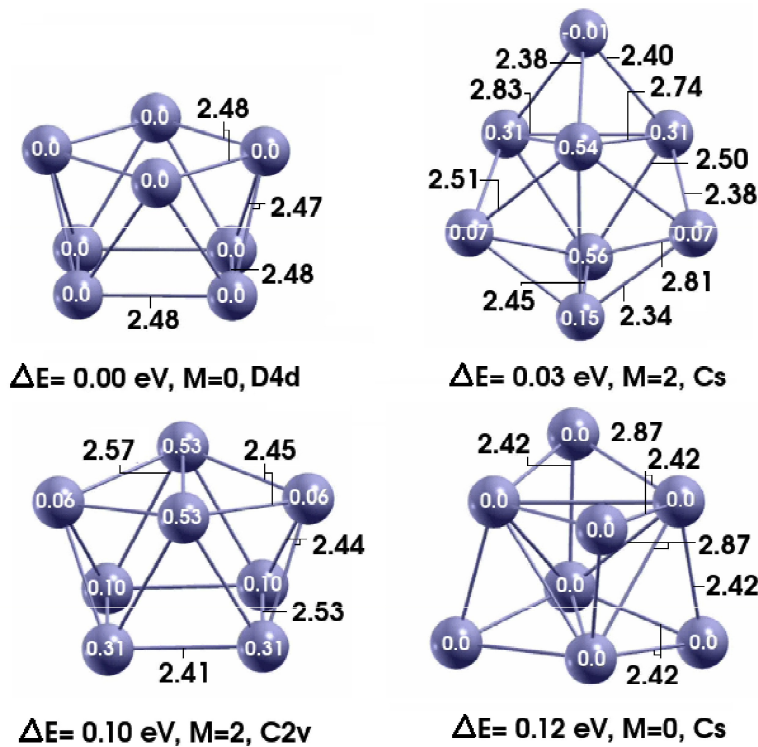


FIGURE 3.8 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_8 .

Ce résultat est en bon accord avec celui de Xue-Ling *et al.* [23]. Ce dernier prévoit des distances interatomique Mo-Mo de 2.52 Å et 2.50 Å qui sont similaire à celles que nous avons calculées. Le deuxième isomère stable consiste en une bipyramide à base pentagonale chapeauté de symétrie C_s qui est à seulement 0.03 eV au-dessus de l'état fondamental.

Le troisième et le quatrième isomères présentent des structures sous forme d'un

prisme carré bichapeauté et d'une bipyramide tri-chapeauté de symétrie C_{2v} et C_s , avec des énergies relatives de 0.10 eV et 0.12 eV respectivement.

3.4.7 L'agrégat Mo_9

La structure la plus stable calculée pour cet agrégat est un anti-prisme carré distordu Mo_8 chapeauté par un 9^{ème} atome Mo. Son groupe ponctuel est de symétrie est C_{2v} et de moment magnétique de $2 \mu_B$. La polarisation de spin résulte d'un arrangement magnétique parallèle de moments de bas spin sur les deux atomes inéquivalents (6×0.14 et $3 \times 0.39 \mu_B$) [Fig 3.9].

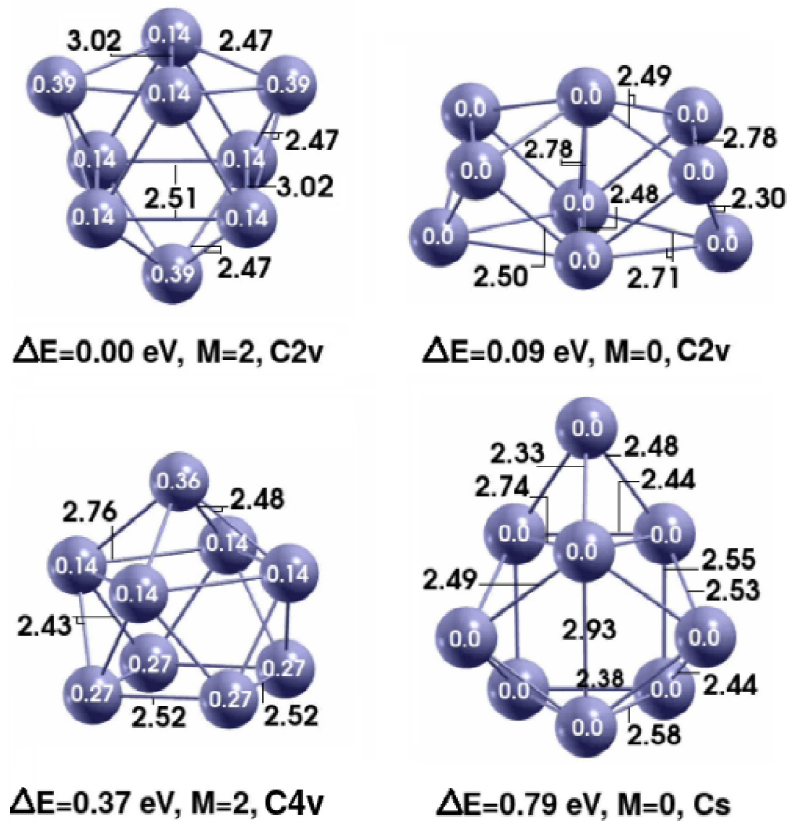


FIGURE 3.9 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_9 .

Pour cet agrégat, il n'existe, à notre connaissance que deux résultats publiés par Zhang *et al.* [4] et Granja-Aguilera *et al.* [5] qui ont prédit une structure cubique centrée de symétrie O_h pour les premiers et cubique-chapeauté distordue de symétrie C_1 pour les seconds. Le deuxième isomère, à seulement 0.09 eV d'énergie, est non-magnétique et

de symétrie C_{2v} . C'est aussi un anti-prisme carré chapeauté avec des distances relaxées par rapport à l'état de base qui est magnétique.

La troisième structure la plus stable (à 0.37 eV) est un anti-prisme carré chapeauté par un atome Mo sur un site tétragonale creux, établissant ainsi quatre liaisons avec ses voisins. Elle est polarisée en spin ($2 \mu_B$) et est de symétrie C_{4v} . Le quatrième isomère est aussi un antiprisme carré chapeauté non-magnétique où le 9^{ème} atome occupe un site creux triangulaire, de symétrie C_s . Il se situe à une énergie relative de 0.79 eV.

3.4.8 L'agrégat Mo_{10}

L'état fondamental, de symétrie D_{2h} , correspond à une structure non- magnétique formée de deux bipyramide carrées juxtaposées par un côté de la base (Fig 3.10).

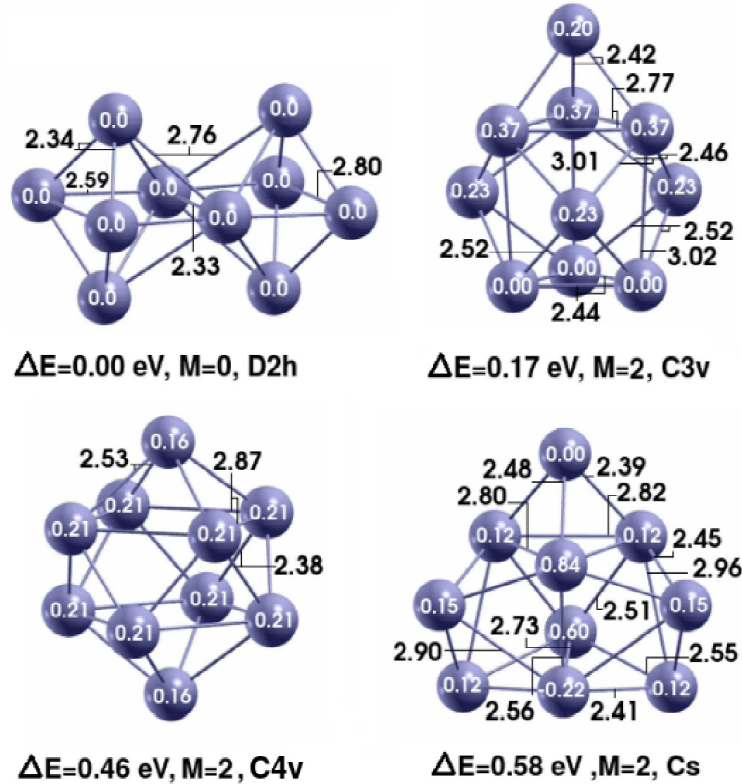


FIGURE 3.10 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total $M(\mu_B)$, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_{10} .

Zhang *et al.* [4] trouvent plutôt une structure cubique bi- chapeautée de symétrie D_{4h} . Les calculs effectués par Aguilera-Granja *et al.* [5] donnent une structure fonda-

mentale complètement déformée de symétrie C_1 . Ici, ces deux géométries sont nettement moins stables. Le deuxième isomère (0.17 eV) est un prisme carré chapeauté en position trigonale, de symétrie C_{3v} et de moment total $2 \mu_B$.

Le troisième isomère est un antiprisme bichapeauté en des positions tétraédriques lui conférant une symétrie de groupe ponctuel C_{4v} et un moment de $2 \mu_B$. Cette structure relativement instable ici ($\Delta E=0.46$ eV) a été trouvée la plus stable selon les calculs de Hang *et al.* [28]. Le quatrième isomère se présente sous forme d'un prisme quadrichapeauté de symétrie C_s et d'énergie relative de 0.58 eV.

Le résultat le plus important que l'on puisse tirer de cette partie est la notable atténuation de l'effet de dimérisation rapportée par un certain nombre de travaux théoriques [2, 4–7]. Ceci est essentiellement dû à l'inclusion des états $4p$ dans les états de valence. Les états $4s$ dans la valence n'apporte pas d'amélioration substantiel si l'on compare nos résultats à ceux des calculs DFT-PAW-GGA dans lesquels les deux états $4s$ et $4p$ ne sont pas gelés [2].

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables pour les agrégats Mo_n $n=3-10$ par comparaison à celles qui ont été publiées par ailleurs. Les structures optimisées par notre méthode sont similaires à celles obtenues par d'autres auteurs. Nous avons montré que l'inclusion des états $4p$ jouent un rôle important dans la description des petits agrégats de molybdène. Ils réduisent la tendance de dimérisation entre les atomes de Molybdène. Ces états ont une influence profonde sur les propriétés électroniques et structurales des petits agrégats Mo_n .

Bibliographie

- [1] Pis-Diez, *Int. J. Quantum Chem.* 76 105 (2000).
- [2] B.J. Min, C.Z. Wang, K.M. Ho, *J. Korean Phys. Soc* 39 741 (2001)
- [3] A. Berces, S.A. Mitchell, M.Z. Zgierski, *J. Phys. Chem. A* 102, 6340 (1998).
- [4] W. Zhang, X. Ran, H. Zhao, *J. Chem. Phys.* 121 7717 (2004).
- [5] F. Aguilera-Granja, A. Vega, J. Rogan, W. Orellana, G. Garcia, *Eur. Phys. J. D* 44, 125 (2007).
- [6] F. Aguilera-Granja, A. Vega, L.J. Gallego, *Nanotechnologie* 19, 145704 (2008)
- [7] B.J. Min, *J. Korean Phys Society*, 66 209-213 (2015).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* B45, 2471 (1992).
- [10] K.K. Irikura, *Phys. Chem.* 36, 2656, (2007).
- [11] M. Cafiero, S. Bubin, L. Adamowicz, *Phys. Chem.* 5, 1491 (2003).
- [12] J.B. Hopkins, P.R.R. Langridge-smith, M.D. Morse, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 78, 1627 (1983).
- [13] Y.M. Efremov, A.N. Samoilova, V.B. Kozhukhovskiy, L.V. Gurvish, *J. Mol. Spectrosc.* 73, 430 (1978).
- [14] C.E. Moore, *Tables of Atomic Energy Levels*, vol. II, US National Institute of Standards and Technology, Washington, DC, (1971).
- [15] Site : www.periodictable.com
- [16] M.D. Morse, *Chem. Rev.* 86 1049 (1986).
- [17] D.W. Muenow, J.L. Margrave, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34, 89 (1972).
- [18] S. Hunsicker, R.O. Jones, G. Gantefor, J. Rings, *Chem. Phys*, 102 15 5917 (1995).
- [19] K.K Yee, R.F. Barrow, A. Rogstad, *J. Chem. SOC., Faraday Trans. 2* 66 1808 (1972).
- [20] B. Meyer, *Chem. Rev.*, 76, 3 (1976).
- [21] B. Delley, A.J. Freeman, D.E. Ellis. *Phys. Rev. Lett.* 50 488 (1983).
- [22] J. Bernholc, N.A.W. Holzwarth, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1451 (1983).
- [23] L. Xue-Ling, *Chin. Phys.* B19. 107103 (2010).
- [24] B. Simard, M.A. Lebeault-Dorget, A. Marijnissen, J.J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.* 108, 9668 (1998).

BIBLIOGRAPHIE

- [25] R.L. Wetteren, D.M. Cox, D.J. Trevor, A. Caldor, Surf. Sci. 156, 8 (1985).
- [26] A.D. Becke. Phys. Rev. A38 3098 (1998).
- [27] K. Kim, K.D. Jordan, J. Phys. Chem. 98 10089-10094 (1994).
- [28] C.Hang, L. Xue-Ling, L. Li-Ren, L. Zhi-Feng, Z. Heng-jiang, Chin. Phys. B19 12 123601 (2010).

Chapitre 4

Étude des agrégats mixtes Mo_nS ($n = 2, 10$)

Sommaire

4.1	Situation actuelle et résultats disponibles sur les agrégats Mo_nS_m	59
4.2	Étude structurale	61
4.2.1	Conclusion concernant l'étude structurale	71
4.3	Propriétés électroniques et magnétiques	73
4.3.1	Énergie de liaison par atome	73
4.3.2	Différence d'énergie d'ordre 2	74
4.3.3	Énergie de fragmentation	75
4.3.4	Potentiel d'ionisation vertical	76
4.3.5	Affinité électronique verticale	77
4.3.6	Dureté chimique des agrégats	78
4.3.7	Potentiel chimique électronique (électronégativité)	79
4.3.8	Propriétés magnétiques	80
4.4	Conclusion	83
	Bibliographie	84

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux agrégats de molybdène dopés avec un seul atome de soufre en calculant leurs structures géométriques, électroniques et magnétiques. Le soufre étant un élément non métallique et électronégatif, peut donner lieu à un transfert de charge Mo-S relativement important et donc conduit à des modifications de la structure électronique et magnétique des petits agrégats de Mo_n .

L'effet du dopage par S sur les relaxations structurales des agrégats de Mo_n , sera discuté à travers l'évolution des distances moyennes Mo-Mo en fonction de leurs tailles, leurs stabilités relatives en calculant la différence d'énergie d'ordre 2, et leurs énergies de liaison. Nous calculerons également leurs énergies de fragmentation via les canaux de dissociation d'un atome Mo ou de l'atome S. Quant aux propriétés électroniques, nous nous intéresserons à l'évolution, en fonction de leur taille n , de l'affinité électronique, du potentiel d'ionisation, de la dureté chimique ainsi que du potentiel chimique électronique qui donne la mesure de l'électronégativité de ces agrégats. L'évolution de la polarisation de spin dans ces agrégats sera discutée à partir des densités d'états électronique et du transfert de charge Mo-S. Ces résultats seront analysés par comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

4.1 Situation actuelle et résultats disponibles sur les agrégats Mo_nS_m

D'un point de vue structural, MoS_2 et Mo_2S_3 se stabilisent dans une structure stratifiée (en couches) semblable à celle de graphite [1]. Les couches dans ces composés sont faiblement liées. Ce comportement iso-structural au graphite a été une motivation pour synthétiser des nanoparticules de type fullerène inorganique [2] ainsi que des nanotubes de MoS_2 [3]. Les nanotubes inorganiques jouent un rôle très important dans le stockage de l'hydrogène [4]. Des prototypes de certains dispositifs tel que les transistor de sulfure de molybdène (IV) ou de disulfure de molybdène, de formule MoS_2 diamagnétique et de semi-conducteur sous forme de particules de 1 à 100 nm, il est couramment utilisé comme lubrifiant mécanique. Il existe peu d'alternatives ayant à la fois de bonnes propriétés lubrifiantes et une bonne stabilité thermique jusqu'à des températures de l'ordre 350 C° en milieu oxydant. C'est ainsi que des lubrifiants à base de disulfure de molybdène sont largement utilisés dans les moteurs à deux temps, les joints de transmission .. etc.

Le disulfure de molybdène est également utilisé comme co-catalyseur de désulfurisation (hydrodésulfurisation) dans l'industrie pétrochimique et qui consiste à éliminer le

soufre du pétrole brut [5–8]. Son efficacité catalytique est accrue par dopage avec de petites quantités de cobalt et de nickel. Le disulfure de molybdène est également utilisé comme catalyseur d'hydrogénation dans les synthèses organiques comme pour l'hydrogénation des groupes nitro en groupes amine [9]. Aux dimensions sub-nanométriques tels les agrégats, les propriétés structurales et électroniques sont souvent différentes de celles de l'état massif, dûes essentiellement à la délocalisation et au confinement des électrons. Dans la littérature, il existe un certain nombre de travaux consacrés au agrégats de molybdène-soufre que nous discuterons dans ce qui suit.

Des calculs *ab initio* sur les agrégats Mo_5S_n ($n=5-15$) montrent que l'adjonction d'atomes de soufre est favorable sur les arêtes des pyramides carrées chapeautées ou sur les faces trigonales de bipyramides chapeautées [10]. Des calculs antérieurs émanant des mêmes auteurs sur les agrégats Mo_nS_{2n} ($n=1-8$) montrent que les configurations géométriques où les atomes de soufre chapeautent les agrégats hôtes Mo_n sont les plus favorables. Ceci peut donner lieu à la stabilisation de structures hors stœchiométrie Mo_nS_{2n} [10, 11]. Il a été également montré que les agrégats Mo_nS_m sont plus stables avec une composition telle que $m/n < 2$. L'exemple type est l'agrégat "magique" Mo_4S_6 qui a fait l'objet d'études expérimentales par spectroscopie UV et théorique par DFT qui ont montré que sa structure est composée par un tétraèdre Mo_4 sur lequel les 6 atomes de soufre sont adsorbés en position pontée sur les arêtes [12]. Les sites pontés sont également préférés par les atomes de soufre dans les agrégats Mo_nS_m ($n=1,2,4$; $m=1-12$) selon des calculs DFT combinés à des expériences de spectroscopie de masse [13].

Des calculs de premiers principes ont également été menés pour modéliser le comportement catalytique des agrégats Mo_nS_{2n} à l'instar des agrégats $Mo_{16}S_{32}$ et $Mo_{27}S_{54}$ [14, 15] Mo_3S_9 a également été utilisé pour modéliser le matériau amorphe MoS_3 [16]. Des calculs de structures des agrégats de composition Mo_nS_m ont montré l'existence de fortes liaisons Mo-Mo et la relative stabilité de structures 2D ou 3D par rapport aux structures linéaires sans pour autant représenter l'état fondamental [17]. D'autres travaux se sont intéressés à la stabilité des agrégats binaires Mo-S à partir de leurs énergies de formation [18], aux "nanoplatelets" des disulphides Mo_nS_2 [12], aux compositions magiques et "platelets" dans les agrégats Mo_nS_{2n+x} , à la formation de nano-octaèdres de disulphides Mo_nS_2 [19], à l'évolution de la structure électronique en fonction de la taille et de la morphologie des nanoclusters de MoS_2 et aux agrégats MoS "en cage" en phase gazeuse [20].

La première conclusion que l'on peut tirer des travaux antérieurs sur les agrégats bi-

naires molybdène-soufre Mo_nS_m est l'absence d'une étude systématique sur les agrégats de Mo_n dopés par un seul atome de soufre. Or il est bien connu que les propriétés électroniques peuvent s'avérer sensible à une impureté atomique électronégative comme le soufre. Ce dernier peut induire un transfert de charges assez conséquent localement et qui peut se traduire par une modification du caractère métallique des liaisons dans Mo_n pur à cause de la formation d'une liaison partielle ionique Mo-S dans les agrégats binaires Mo_nS . Ce travail a été effectué sur les agrégats or-soufre [21] argent-soufre [22] et chrome-soufre [23]. Nous rappelons que le molybdène est un métal de transition iso-électronique au Cr et ayant une bande $4d$ à moitié pleine. Pour les agrégats de chrome, le processus de dimérisation (croissance à base de dimères) s'avère un fait établi. Le lecteur pourra trouver toutes les références s'y rapportant à ce phénomène dans la référence [23]. Par contre, les résultats de calculs publiés jusqu'à présent sur les agrégats de molybdène sont controversés [24–33]. Ces désaccords sont essentiellement dus à l'effet de dimérisation dans ces agrégats et qui semble être lié au traitement des électrons de cœur $4s$ et/ou $3p$ comme électrons de valence. Ce sont tous ces points que nous essayerons d'éclaircir dans ce chapitre.

4.2 Étude structurale

Le problème essentiel dans la recherche des structures les plus stables réside dans les configurations initiales à considérer dans le processus d'optimisation. Plus le nombre d'atomes de l'agrégat est grand, plus le nombre de solutions de départ est grand. Pour les agrégats dopés, en plus des configurations "intuitives", il faut considérer la substitution d'un atome de Mo dans les isomères des agrégats Mo_{n+1} par l'atome dopant S et l'adsorption de S sur les différents sites possibles des agrégats Mo_n . Dans la pratique, ces possibilités sont réduites par la connaissance préalable du nombre de liaisons que peut établir tel élément avec tel autre. De plus, il faut envisager toutes les orientations des spins possibles, parallèles, antiparallèles et parfois non-colinéaires afin de séparer d'éventuels isomères de spin (isomères de même arrangement atomique mais de polarisation de spins totale et/ou locale différente).

Dans ce qui suit nous présentons les structures optimisées en discutant les caractéristiques structurales des quatre premiers isomères seulement.

Agrégats Mo₂S : La configuration atomique la plus stable est un triangle isocèle de symétrie C_{2v} et de longueurs de liaisons Mo-Mo et Mo-S de 2.11 et 2.34 Å respectivement (Fig 4.1).

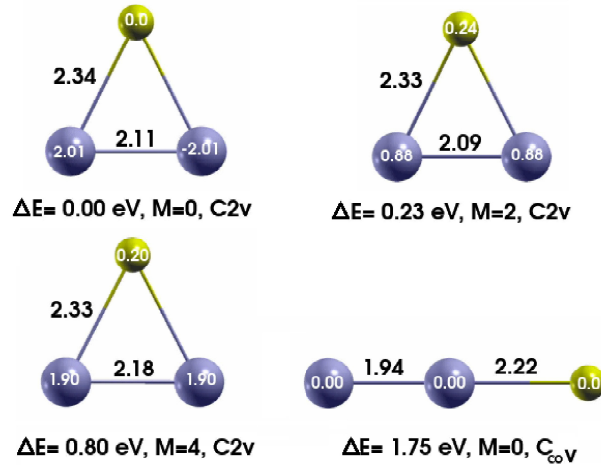


FIGURE 4.1 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo₂S.

Son moment magnétique total nul résulte d'un couplage antiferromagnétique ($\pm 2.01 \mu_B$) entre les atomes de molybdène. Contrairement au dimère Mo₂ où les atomes Mo ne sont pas polarisés, ici le dopage par S donne lieu à un élargissement de la distance Mo-Mo de 7 %. Ce résultat est en désaccord avec les résultats de calculs DFT utilisant des pseudo-potentiels ultra-doux où les états 4s et 4p du molybdène sont gelés. Dans ce travail, la structure triangulaire obtus (sans liaison Mo-Mo) et de symétrie C_{2v} a été trouvée la plus stable. Les longueurs de liaison Mo-Mo et Mo-S sont de 3.53 et 2.13 Å respectivement. Avec l'approche utilisée dans ce présent travail, cette structure se trouve à une énergie de 1.16 eV plus haute que l'état de base. De plus, dû à l'élargissement de la distance Mo-Mo, son moment est de $8 \mu_B$. Un autre calcul DFT effectué avec le programme Gaussian 98 dans le cadre de l'approximation GGA et la fonctionnelle d'échange corrélation B3LYP [13] a montré que la structure est triangulaire où l'atome S établit une seule liaison avec un seul atome Mo (l'angle formé par les liaisons Mo-Mo-S est obtus). Nos calculs montrent que, cette solution testée comme configuration initiale converge vers l'état fondamental décrit plus haut. La structure de base que nous avons obtenue ici avec un couplage magnétique Mo-Mo antiparallèle est plus plausible si l'on considère le caractère iso-électronique de Mo avec Cr, un élément de type antiferromagnétique et le fait d'obtenir la même configuration

structurale et magnétique pour Cr_2S [23].

Le deuxième et le troisième isomère ont également des structure triangulaires isocèle et de symétrie C_{2v} mais avec des moments magnétiques de 2 et $4\mu_B$ et des énergies relatives supérieures de 0.23 et 0.80 eV respectivement. Ces moments résultent d'un couplage magnétique Mo-Mo de type ferromagnétique. La différence entre leurs moments magnétiques (2 et $4\mu_B$) vient de la différence entre les longueurs de liaisons Mo-Mo qui sont respectivement de 2.09 et 2.18 Å. Ces solutions sont obtenues en adsorbant l'atome S en position pontée sur Mo_2 et en substituant un atome Mo par S dans Mo_3 .

Le quatrième isomère dont l'énergie relative à celle de l'état de base est de 1.75 eV, se trouve être une structure linéaire Mo-Mo-S non magnétique et de symétrie $C_{\infty v}$. L'absence d'une polarisation de spin résulte de la faible distance Mo-Mo (1.94 Å), légèrement inférieure à celle du dimère pur Mo_2 (1.96 Å) qui est lui même non-magnétique.

Agrégats Mo_3S : Pour cet agrégat la structure la plus stable est un losange distordu par l'adsorption de l'atome S en position pontée sur l'un des cotés du triangle de l'agrégat hôte Mo_3 . Il est de symétrie C_{2v} et comporte deux liaisons Mo-S équivalentes de 2.31 Å et deux liaisons inéquivalentes Mo-Mo de 3.04 et 2.23 Å (Fig 4.2).

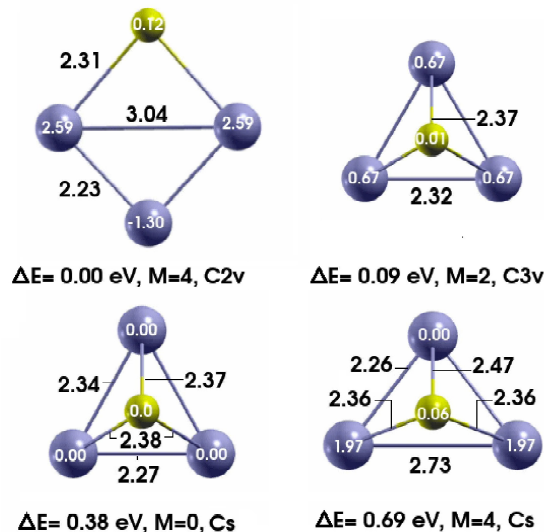


FIGURE 4.2 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_3S .

4.2. ÉTUDE STRUCTURALE

L'adsorption de S induit un élargissement des distances Mo-Mo (jusqu'à 25%) qui confère à l'agrégat un moment magnétique substantiel de $4 \mu_B$, comparé à celui de Mo_3 ($2 \mu_B$). De plus, le moment résulte d'une polarisation de spins antiparallèle entre les atomes de Mo ($-1.30, 2.59, 2.59 \mu_B$) et un moment induit sur S de $0.12 \mu_B$. Cet agrégat est le seul à porter un aussi grand moment magnétique ($4 \mu_B$).

Le deuxième isomère, à seulement 0.09 eV de différence d'énergie, est un tétraèdre régulier de symétrie C_{3v} (l'atome S occupe le site creux ternaire de Mo_3). Les longueurs de liaisons Mo-Mo et Mo-S sont de 2.32 et 2.37 Å respectivement. Son moment total de $2 \mu_B$ résulte d'une polarisation de spins bas ($0.67 \mu_B$) parallèles entre les atomes de molybdène alors que l'atome dopant S n'est que faiblement polarisé ($0.01 \mu_B$).

La structure géométrique du 3^{ème} isomère est également un tétraèdre mais de symétrie C_s et de moment total nul y compris les moments magnétiques locaux. Quant au 4^{ème} isomère nos calculs ont aussi convergé vers une structure tétraédrique de symétrie C_s avec un moment total égal à $4 \mu_B$.

Agrégats Mo_4S : La structure la plus stable est formée par un tétraèdre distordu Mo_4 où l'atome S s'adsorbe en position pontée sur l'une de ses arêtes correspondant à une liaison Mo-Mo de 2.22 Å. Elle est non polarisée en spin et de symétrie C_{2v} . (Fig 4.3) .

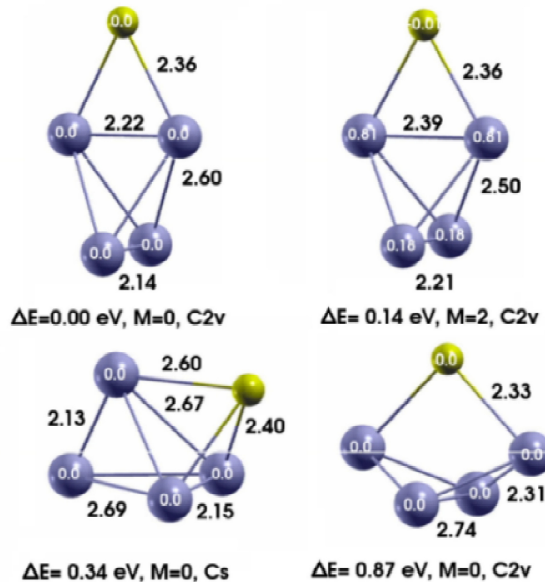


FIGURE 4.3 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_4S .

4.2. ÉTUDE STRUCTURALE

Le même arrangement atomique avec une polarisation de spins parallèle de moment total $2 \mu_B$ se trouve être le 2^{ème} plus stable isomère avec une énergie relative de 0.14 eV. Ce résultat (concernant l'état le plus stable) est en désaccord avec ceux de calcul DFT-GGA-B3LYP de Gemming *et al.* [13] où la configuration la plus stable est une pyramide à base carrée Mo_4 chapeautée en position tétraédrique par S. Dans le présent calcul, un tel arrangement atomique se trouve être le 3^{ème} isomère avec une énergie relativement plus élevée de 0.34 eV et non magnétique. Le quatrième (0.87 eV) plus stable isomère a une structure tétraédrique papillon chapeautée de symétrie C_{2v} où S occupe un site ponté perpendiculaire à l'axe de symétrie du groupe ponctuel C_{2v} de l'agrégat hôte Mo_4 . Il possède un moment total nul.

Agrégats Mo_5S : Pour cet agrégat, la configuration la plus stable est une bipyramide Mo_5 à base triangulaire isocèle non-magnétique, de symétrie C_{2v} et où l'atome S occupe une position pontée sur le plus petit côté de la base (2.25 Å) (Fig 4.4).

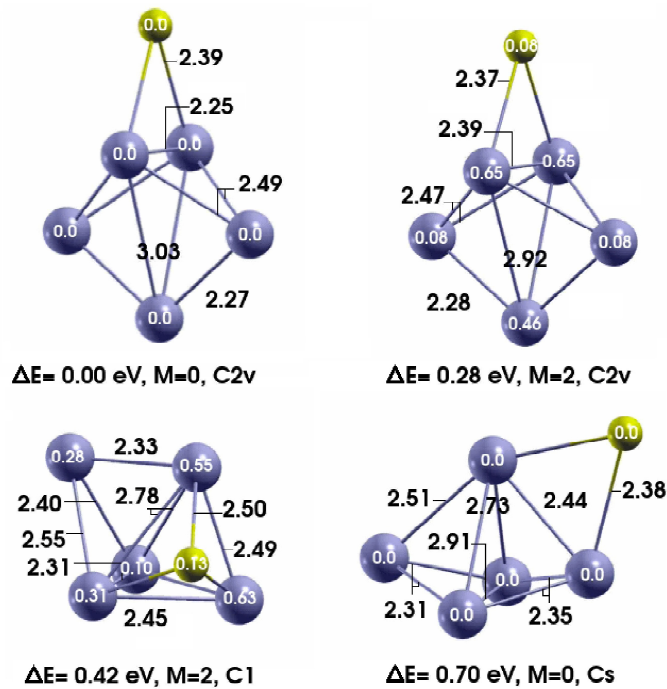


FIGURE 4.4 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_5S .

La même configuration géométrique avec une polarisation parallèle de moment magnétique total de $2 \mu_B$ se trouve être le deuxième plus stable isomère avec une

énergie relative de 0.28 eV. Ici, l'atome de soufre possède un moment local de $0.08 \mu_B$ et la distance interatomique Mo-Mo augmente de 0.14 \AA ce qui conduit à des moments locaux non nuls. Lorsque l'atome S chapeaute un site creux ternaire de la bipyramide Mo_5 la configuration résultante est moins stable de 0.42 eV (3^{ème} isomère). Elle est non-magnétique et de symétrie C_1 .

Le 4^{ème} isomère plus stable d'une énergie relative de 0.70 eV est une bipyramide triangulaire Mo_5 non magnétique, de symétrie C_s où l'atome du soufre est adsorbé sur un site ponté où les distances Mo-Mo et Mo-S (2.44 \AA et 2.38 \AA) respectivement.

Agrégats Mo_6S : La configuration la plus stable correspondant à cet agrégat est une bipyramide carrée distordue par l'adsorption de l'atome S en position pontée sur l'un des cotés de la base correspondante à la plus petite longueur de liaison (2.30 \AA) de telle façon à former une unité structurale Mo_3S quasi plane d'angle dièdre $\approx 177 \text{ deg}$ (Fig.4.5).

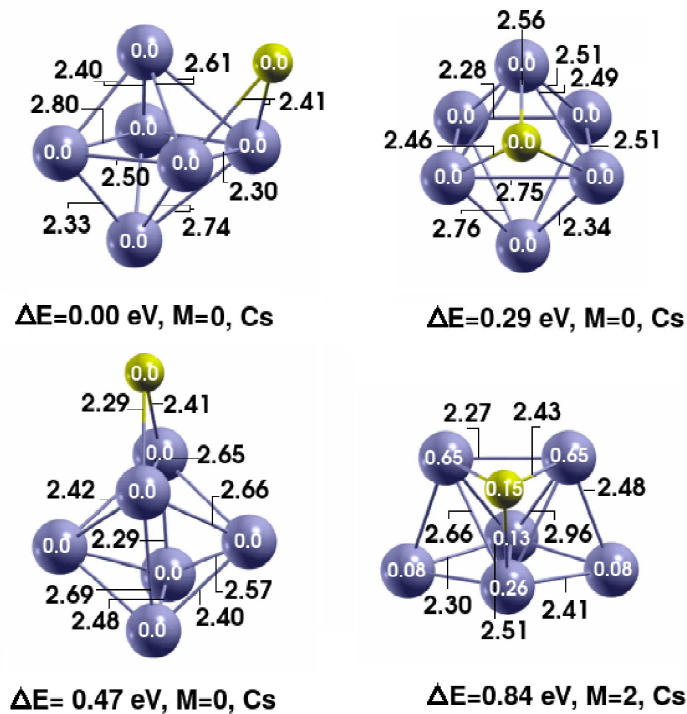


FIGURE 4.5 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_6S .

Le même arrangement bipiramydal des atomes de molybdène avec $\Delta E=0.29 \text{ eV}$, chapeauté sur l'une de ses faces triangulaires par l'atome S s'avère être le 2^{ème} plus

stable agrégat. Il est également non-magnétique mais de symétrie C_s .

Les atomes de l'agrégat Mo_6S s'agrègent également pour constituer un 3^{ème} isomère, sous forme d'une bipyramide à base rectangulaire où l'atome de soufre est adsorbé en position ponté sur l'un des cotés de la base. Cet agrégat présente une symétrie C_s avec un moment total nul.

Le 4^{ème} agrégat le plus stable est une bipyramide triangulaire Mo_5 bichapeauté par l'atome S et le 6^{ème} atome Mo, tous les deux en des positions ternaires. Il est non magnétique, de symétrie C_s et d'énergie relativement plus élevée de 0.84 eV.

Agrégats Mo_7S : L'arrangement atomique de plus basse énergie de cet agrégat est une bipyramide à base pentagonale où l'atome dopant S est adsorbé en position ternaire sur une de ses faces triangulaires (Fig 4.6). Il est non-magnétique et de symétrie C_s .

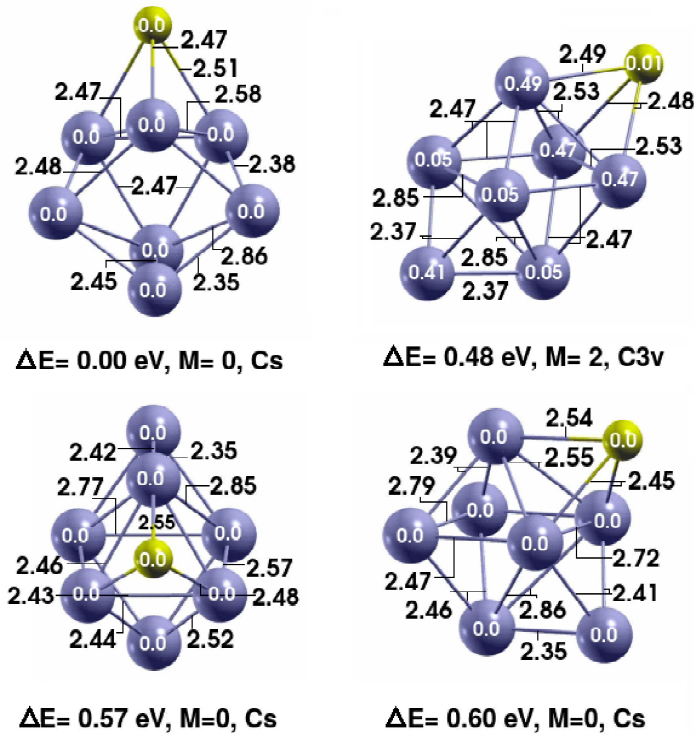


FIGURE 4.6 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_7S .

Le deuxième plus proche isomère avec une différence d'énergie de 0.48 eV est bipyramide à base carrée distordue et bichapeauté par l'atome d'impureté S et le 7ème atome Mo sur des sites ternaires opposés et situés de part et d'autre de la base de

la bipyramide. Cet isomère de symétrie C_{3v} porte un moment total de $2 \mu_B$ résultant d'une polarisation de bas spins parallèles.

Le troisième isomère est également formé par une bipyramide à base carrée distordue Mo_6 et bichapeauté par les deux atomes restant S et Mo sur deux faces triangulaires opposées mais situées du même côté par rapport à sa base. Il est non magnétique et de symétrie C_s . Lorsque les deux atomes S et Mo chapeautent deux faces triangulaires adjacentes et situées de part et d'autre de la base de la bipyramide carrée distordue, son énergie s'élève de 0.60 eV par rapport à l'état de base pour former le 4^{ème} isomère. Il n'est pas polarisé en spin et de symétrie C_s .

Agrégats Mo_8S : La structure la plus stable correspond à une bipyramide à base pentagonale distordue, non-magnétique et de symétrie C_1 (Fig 4.7). Elle est bichapeauté par S et par le 8^{ème} atome Mo sur des sites ternaires correspondant à des faces triangulaires de la bipyramide.

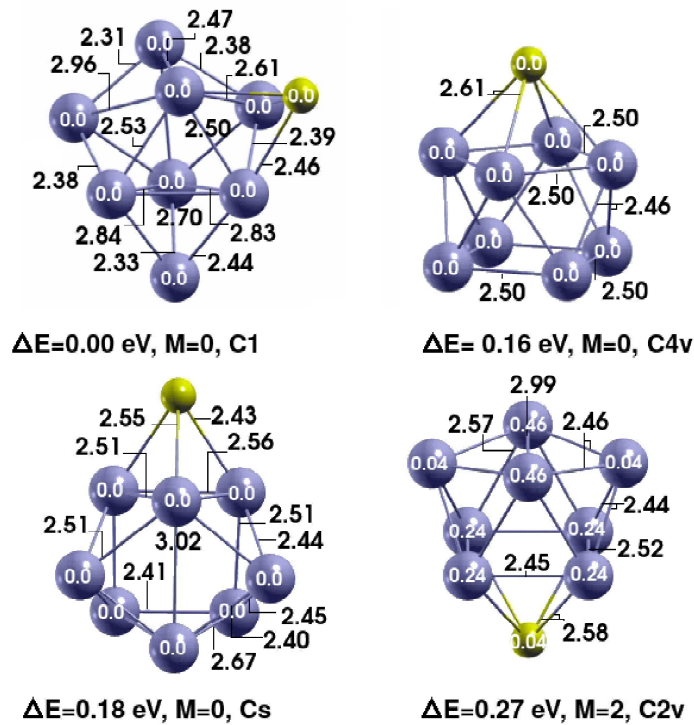


FIGURE 4.7 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_8S .

Le deuxième plus stable isomère se situe à une énergie plus élevée de 0.16 eV. Sa structure correspond à un prisme carré distordu non-magnétique et de symétrie C_{4v} .

prisme chapeauté par 4 atomes Mo et l'atome dopant S.

Agrégats Mo_{10}S : La structure de plus basse énergie de Mo_{10}S est une bipyramide à base pentagonale distordue et chapeautée par 3 atomes Mo sur 4 sites tétraédriques creux et adjacents, et par l'atome S sur un des sites ternaires correspondants aux faces triangulaires de la bipyramide. Elle est de symétrie C_{3v} et, par contre, polarisée en spins avec un moment total de $2 \mu_B$ résultant d'un arrangement anti-parallèle. Les moments locaux sont certes petits mais non négligeables sur certains atomes (3×0.59 , 3×0.03 , 1×0.89 , $3 \times -0.25 \mu_B$) (Fig 4.9).

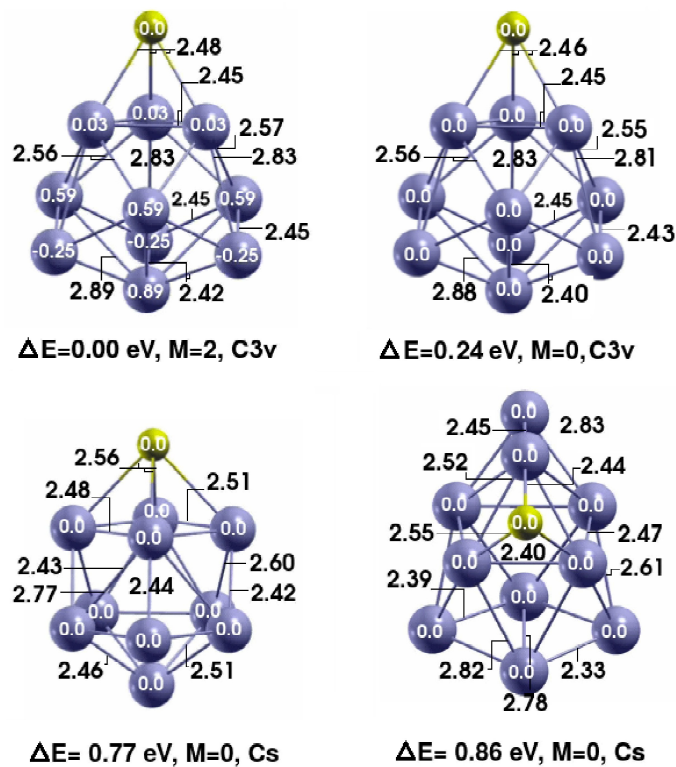


FIGURE 4.9 – Énergie relative ΔE , moment magnétique total M (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Mo_9S .

La même configuration atomique, toujours de symétrie C_{3v} mais non polarisée en spins se trouve être la 2^{ème} structure la plus stable avec une énergie de 0.24 eV plus élevée. Le troisième isomère est un cube distordu tri-chapeauté par deux atomes de Mo et un atome de soufre, où ce dernier est adsorbé sur un site creux rectangulaire. Il présente une symétrie C_s avec un moment total nul et une énergie relative de 0.77 eV. Le quatrième isomère consiste en une structure cubique distordue tri-chapeauté

de symétrie C_s , où le soufre est adsorbé sur un site creux ternaire. Il se situe à une énergie relative de 0.86 eV.

4.2.1 Conclusion concernant l'étude structurale

L'analyse de l'étude structurale des agrégats Mo_nS montre que l'atome dopant S tend à s'adsorber en position pontée pour des tailles $n \leq 6$ et sur des sites ternaires creux des agrégats Mo_n de plus grande taille. Ceci se reflète sur le transfert de charges électronique du molybdène vers S (Fig.4.10) où l'on observe une transition entre un faible transfert de charges jusqu'à $n=6$, lorsque S occupe une position pontée entre deux atomes Mo, et un transfert de charges plus important lorsque S chapeaute un site ternaire.

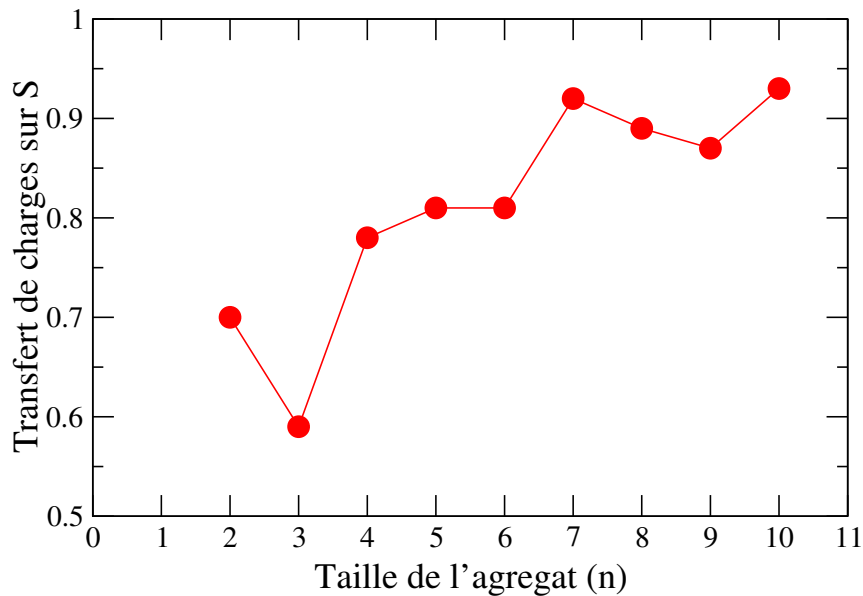


FIGURE 4.10 – *Transfert de charges électronique vers l'atome S dans les agrégats Mo_nS , en fonction de la taille $n=2-10$.*

Nous avons vu également que le dopage avec un seul atome de soufre suffit pour induire des modifications de structure des agrégats purs de molybdène dans une large mesure. Il modifie également la nature des liaisons chimiques, l'état magnétique et l'arrangement des moments de spins. Alors que pour les agrégats Mo_n purs, le moment total oscille entre $0 \mu_B$ pour n pair et $2 \mu_B$ pour n impair, le moment magnétique des agrégats dopés Mo_nS est nul pour $n=4-9$. Nous discutons plus en détail ces points en commençant par l'effet du dopage sur les variations des distances moyennes dans les agrégats Mo_nS comparés à ceux des agrégats purs de molybdène (Fig 4.11). Cette

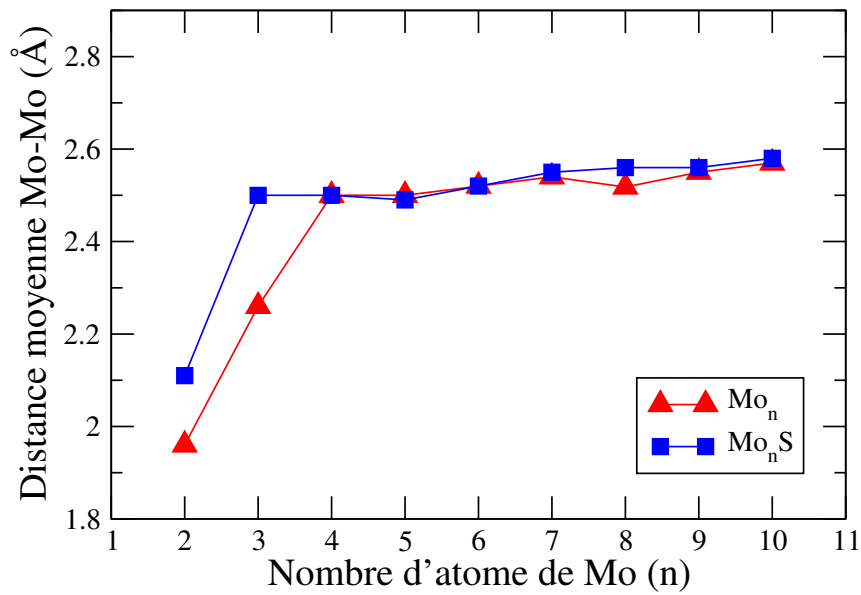


FIGURE 4.11 – Variation de la distance moyenne Mo-Mo (Å) dans les agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leurs tailles $n=2-10$.

figure montre que ce dopage n'induit de relaxations significatives que sur les structures de tailles $n=2,3,8$. La distance moyenne pour les deux types d'agrégats $Mo_n(Mo_nS)$ augmente avec la taille jusqu'à $n=3(4)$ pour ensuite se stabiliser autour de la valeur ~ 2.5 Å. Il faut noter qu'une faible variation des distances moyennes ne signifie pas une modification négligeable de structure (symétrie et/ou arrangement atomique).

4.3 Propriétés électroniques et magnétiques

4.3.1 Énergie de liaison par atome

Afin d'étudier l'évolution de la stabilité des agrégats de molybdène Mo_n purs et dopés Mo_nS , en fonction de leurs taille n , nous avons calculé leurs énergies de liaison qui sont données par les relations suivantes :

$$E_{el}(Mo_n) = [nE(Mo) - E(Mo_n)]/(n) \quad (4.1)$$

$$E_{el}(Mo_nS) = [nE(Mo) + E(S) - E(Mo_nS)]/(n + 1) \quad (4.2)$$

Celles-ci sont représentées sur la figure 4.12 pour les deux types d'agrégats Mo_n et Mo_nS en fonction du nombre n d'atomes de Mo.

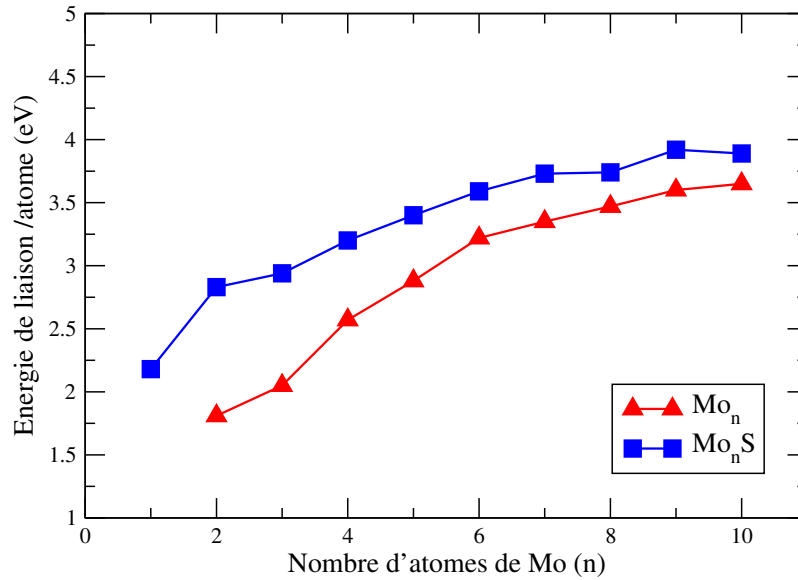


FIGURE 4.12 – Variation de l'énergie de liaison par atome des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leurs tailles $n= 2-10$.

Nous constatons une augmentation notable des deux énergies jusqu'à $n=6$ puis modérément pour les tailles plus grandes pour se stabiliser autour de 3.5 eV. La tendance qu'ont ces deux énergies à converger vers une même valeur pour n grand est lié au fait que l'effet du dopage par S est atténué moyennement par l'augmentation du nombre d'atomes Mo. C'est-à-dire que pour les agrégats de taille plus grande, l'effet du dopage devient de plus en plus localisé autour des sites creux ternaires sur lesquels il est adsorbé avec des relaxations également localisées et qui n'affectent que très peu

le reste de l'agrégat. En revanche, fait important, le dopage renforce l'énergie de liaison des agrégats dopés en augmentant ainsi leur stabilité. Enfin il faut signaler que le comportement général de l'énergie de liaison des agrégats libres de molybdène purs en fonction de la taille n est en bon accord avec les résultats d'autres calculs effectués par ailleurs [1-10].

4.3.2 Différence d'énergie d'ordre 2

Parmi les caractéristiques importantes dans la physique des agrégats la différence d'énergie d'ordre 2 ($\Delta_2 E$) qui reflète la stabilité relative des agrégats de taille n par rapport à ses proches voisins de tailles $n-1$ et $n+1$. Elle est définie par la relation suivante :

$$\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) \quad (4.3)$$

L'évolution de cette grandeur en fonction de la tailles n est illustrée par la figure 4.13 pour les deux types d'agrégats Mo_n et $Mo_n S$. Pour Mo_n , $\Delta_2 E(n)$ présente trois pics

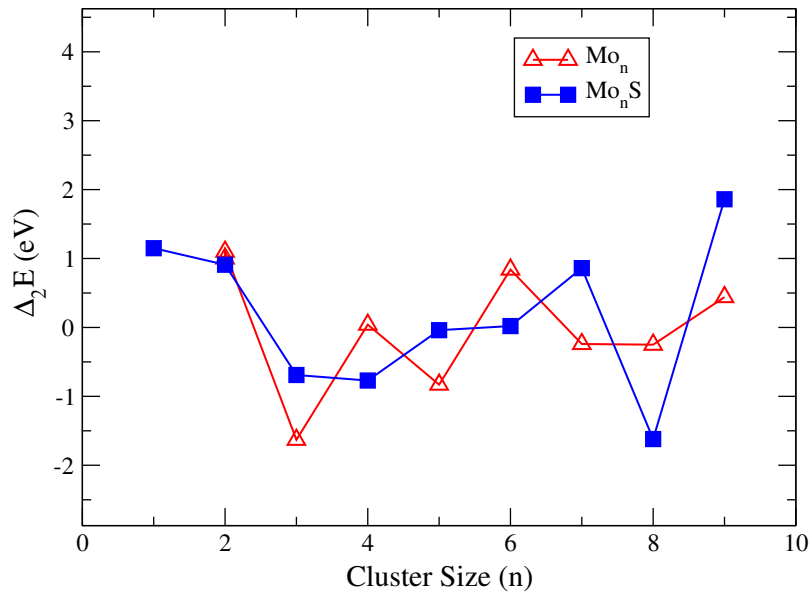


FIGURE 4.13 – Différence d'énergie d'ordre 2 $\Delta_2 E$ des agrégats $Mo_n S$ et Mo_n en fonction de leurs tailles $n = 2-9$.

remarquables à $n=4,6$ indiquant une grande stabilité relative des structures correspondantes. Nous rappelons que pour $n=4$ et $n=6$, les agrégats se présentent sous forme tétraédrique papillon et bipyramidale respectivement et toutes deux de symétrie C_{2v} . Pour les agrégats dopés $Mo_n S$ et contrairement aux agrégats purs Mo_n , nous n'observons qu'un seul pic à $n=7$ indiquant une stabilité relative de l'agrégat $Mo_7 S$ par

rapport à ses voisins immédiats Mo_6S et Mo_8S . Il faut noter que c'est à partir de $n=7$ que l'atome de soufre est adsorbé sur un site ternaire de telle sorte à former trois liaisons Mo-S. Dans Mo_8S , le soufre occupe également un site creux ternaire mais la présence du huitième atome Mo chapeautant un site ternaire de la bipyramide pentagonale Mo_7 tend à affaiblir les liaisons Mo-S (Fig 4.6).

La présence du pic à $n=7$ est corrélée à la relative forte augmentation du transfert de charges vers l'atome dopant S lorsqu'on passe de Mo_6S à Mo_7S et à une légère baisse lorsqu'on passe de Mo_7S à Mo_8S (Fig 4.10). Un grand (faible) transfert de charges renforce (diminue) le caractère ionique de la liaison Mo-S.

4.3.3 Énergie de fragmentation

Nous nous sommes également intéressé à l'énergie de fragmentation en considérant deux canaux de dissociation atomiques possibles dans les agrégats Mo_nS : par l'extraction d'un atome du molybdène (Δ_{Mo}) d'une part, et de l'atome de soufre (Δ_{S}) d'autre part. Les deux énergies sont représentées sur la figure 4.14 et sont données par les relations suivantes :

$$\Delta_{\text{S}} = E[\text{Mo}_n] + E[\text{S}] - E[\text{Mo}_n\text{S}] \quad (4.4)$$

$$\Delta_{\text{Mo}} = E[\text{Mo}_{n-1}\text{S}] + E[\text{Mo}] - E[\text{Mo}_n\text{S}] \quad (4.5)$$

La figure 4.14 montre clairement que Δ_{S} est supérieur à Δ_{Mo} , pour toutes les tailles n à l'exception pour $n=1$, indiquant que la désulfurisation qui consiste à arracher l'atome S des agrégats Mo_nS requiert plus d'énergie que dissocier un atome Mo du système.

Cela montre également que la liaison partiellement ionique Mo-S est en général plus forte que la liaison métallique Mo-Mo. De plus, les calculs indiquent que la dissociation de S est plus aisée à partir des agrégats Mo_nS de taille n paire. Ceci peut s'expliquer par la relative grande stabilité des agrégats hôtes Mo_n de n pair comme le montre les calculs de la différence d'énergie d'ordre 2 (Fig 4.13) et qui provient des caractéristiques des métaux de transition avec des bandes d à moitié pleine à l'instar du molybdène et du chrome. Cette caractéristique se retrouve également dans l'évolution du moment magnétique en fonction de la parité du nombre d'atomes formant l'agrégat.

Un autre point remarquable est la faible énergie requise pour arracher l'atome Mo de l'agrégat Mo_3S . On peut le comprendre à partir du faible transfert de charges sur S obtenu dans ce cas comparé aux autres agrégats et de l'absence de pics de stabilité à cette composition stœchiométrique. De plus, l'agrégat Mo_3S est obtenu à partir de

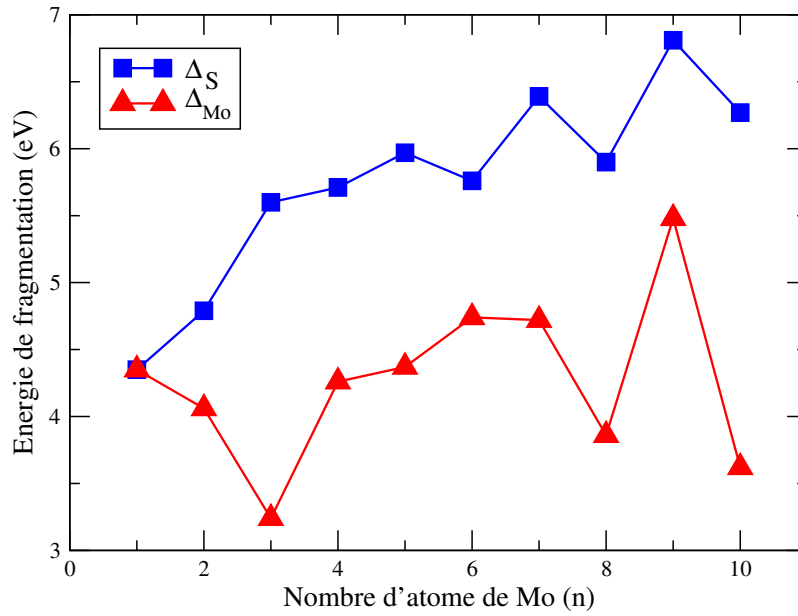


FIGURE 4.14 – Énergie de fragmentation Δ_{Mo} et Δ_S dans les agrégats Mo_nS en fonction de leur taille $n=1-10$.

Mo_3 par l'adsorption de S en position pontée induisant un élargissement de $\sim 25\%$ de la liaison Mo-Mo correspondante affaiblissant ainsi la liaison ionique Mo-S. Une autre caractéristique non moins importante que l'on peut tirer de la figure 4.14 est l'augmentation de l'énergie de fragmentation avec n . Cela veut dire que l'impact du dopage par un seul atome S n'est pas totalement compensée même pour une taille $n=10$.

4.3.4 Potentiel d'ionisation vertical

Le potentiel d'ionisation vertical (VIP) des agrégats est une quantité qui peut se mesurer à partir des expériences de spectroscopie photoélectroniques. Elle donne des indications indirectes sur les structures géométriques, notamment des petits agrégats. Généralement, un bon accord entre les valeurs calculées et mesurées donne plus de crédits aux géométries optimisées. D'un point de vue théorique, le VIP est défini comme la différence entre l'énergie totale de l'agrégat à l'état cationique dans la structure géométrique du neutre et l'énergie totale de l'agrégat à l'état neutre.

La figure 4.15 illustre l'évolution de la grandeur VIP avec la taille n pour les deux types d'agrégats Mo_n et Mo_nS . Il n'existe malheureusement pas de données

expérimentales pour comparaison, à l'exception du dimère Mo_2 (Tableau 3.1). La figure 4.15 montre que le dopage des agrégats Mo_n par l'atome de soufre augmente leur potentiel d'ionisation ce qui les rends plus électronégatifs. Ceci est évidemment conforme au fait de doper les agrégats de molybdène avec un élément plus électronégatif comme le soufre.

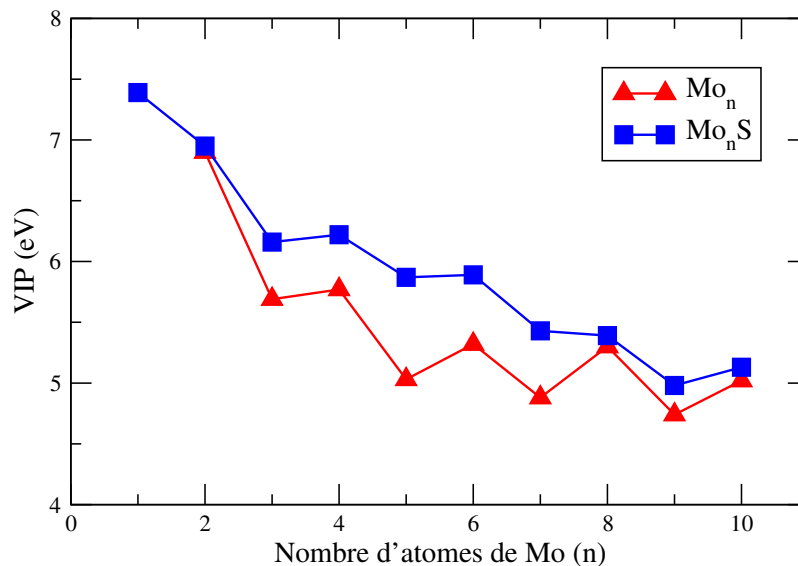


FIGURE 4.15 – Évolution du potentiel d'ionisation dans les agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de la taille $n=1-10$.

Ce comportement est également conforme à celui de leur énergie de liaison (Fig 4.12) qui est plus grande pour les agrégats dopés. De plus, VIP suit un comportement oscillatoire décroissant en fonction du nombre n d'atomes de molybdène, avec des minimums locaux pour n impair et des maximums pour n pair. VIP est un indicateur de stabilité relative. En effet, les agrégats de taille impaire semblent moins stables chimiquement et donc plus réactifs que les agrégats de taille paire. Ceci est conforme avec l'allure de Δ_2E représentée sur la figure 4.13. Autrement dit, l'énergie d'ionisation des agrégats de taille impaire est plus faible que celle des agrégats de taille paire.

4.3.5 Affinité électronique verticale

L'affinité électronique verticale (VEA) se calcule en faisant la différence entre l'énergie électronique d'un isomère à l'état neutre et celle du même isomère à l'état anionique mais dans la géométrie du neutre. Cette quantité donne une mesure de stabilité des agrégats lors du processus de réactivité. La figure 4.16 donne l'évolution de VEA en

fonction de la taille n pour les deux types d'agrégats Mo_nS et Mo_n . L'affinité de ces deux types d'agrégats croît légèrement avec n avec un comportement oscillatoire pour Mo_n et des oscillations moins accentuées pour Mo_nS . Et contrairement au potentiel d'ionisation, VEA présente des maximas pour n impair et des minimas pour n pair, notamment pour les agrégats purs Mo_n . Ce résultat est corrélé à leurs stabilités relatives calculées via la différence d'énergie d'ordre 2 (Fig 4.13).

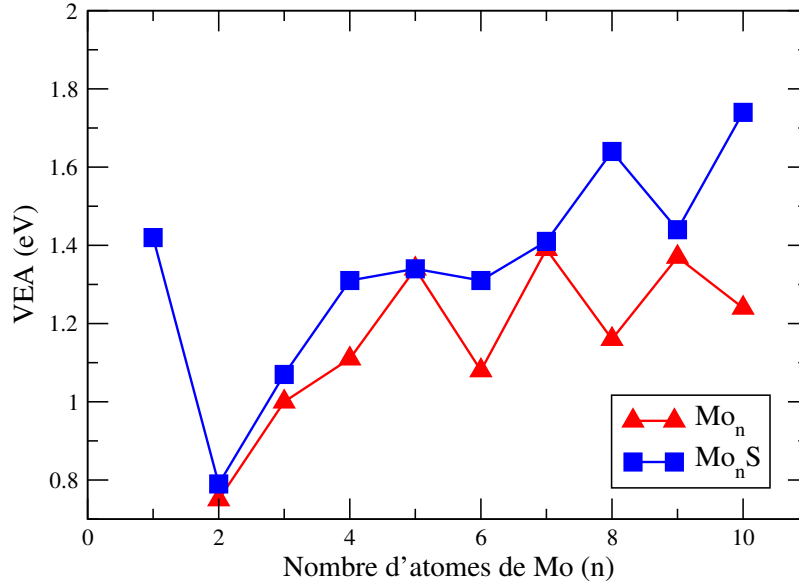


FIGURE 4.16 – Évolution de l'affinité électronique des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de la taille $n = 1-10$.

4.3.6 Dureté chimique des agrégats

Cette quantité est définie comme la différence entre le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique :

$$\eta = \frac{1}{2}(VIP - VEA) \quad (4.6)$$

Cette grandeur donne également la mesure du gap fondamental HOMO-LUMO. C'est un bon indicateur du comportement réactif d'un agrégat. Une faible valeur de la dureté est associée à un faible gap, ce qui implique une grande réactivité chimique. Pour comparaison, nous avons porté sur la figure 4.17 l'évolution de la dureté chimique avec la taille n pour les deux types d'agrégats Mo_nS et Mo_n . De la même façon que VIP, cette quantité décroît, en fonction de n , avec un comportement oscillatoire minima (n impair)

et maxima (n pair), notamment pour les agrégats pur et Mo_nS . Ce comportement oscillatoire, est moins accentué par le dopage. Exception pour $n=8$ et 10, l'impacte du dopage par S donne lieu à une légère augmentation de la dureté chimique.

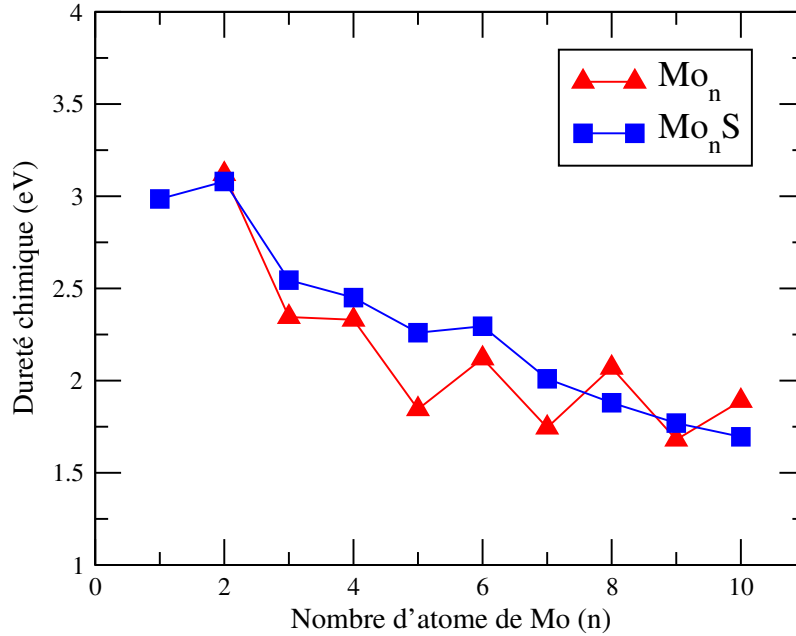


FIGURE 4.17 – Évolution de la dureté chimique des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leurs tailles $n=1-10$.

4.3.7 Potentiel chimique électronique (électronégativité)

Une autre quantité importante que l'on peut définir à partir de VIP et VEA est le potentiel chimique électronique au signe près ou électronégativité :

$$\chi = -\mu = \frac{1}{2}(VIP + VEA) \quad (4.7)$$

Son évolution avec la taille n , pour les agrégats purs Mo_n et dopés Mo_nS , est illustrée par la figure 4.18. Celle-ci montre, comme pour la dureté chimique, une décroissance avec n d'une part, et un comportement oscillatoire d'autre part. De même que pour la dureté η , le dopage augmente le potentiel électronégatif des agrégats.

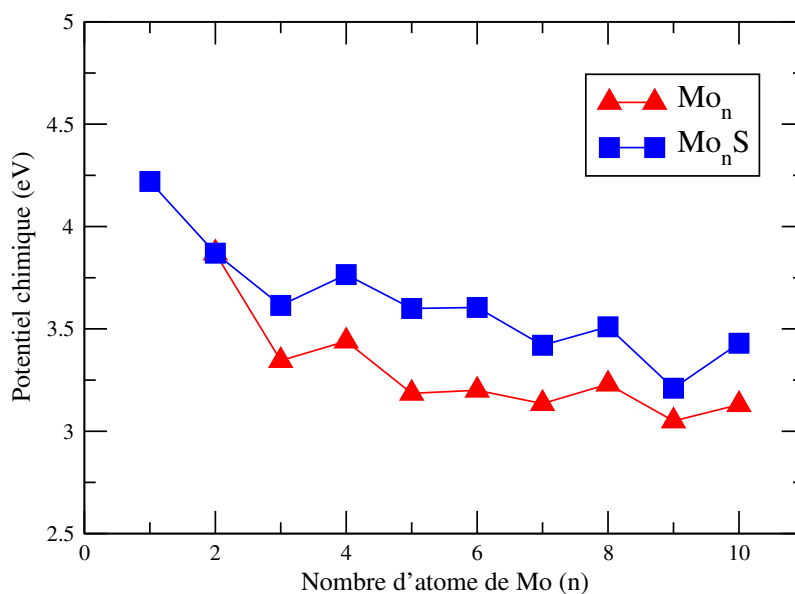


FIGURE 4.18 – Évolution du potentiel chimique des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leurs tailles $n= 1-10$.

4.3.8 Propriétés magnétiques

Afin de comprendre le comportement magnétique des agrégats dopés Mo_nS , nous avons reporté sur la figure 4.19 l'évolution de leurs moments magnétiques totaux en fonction de leur taille n , comparée à celui des agrégats purs Mo_n .

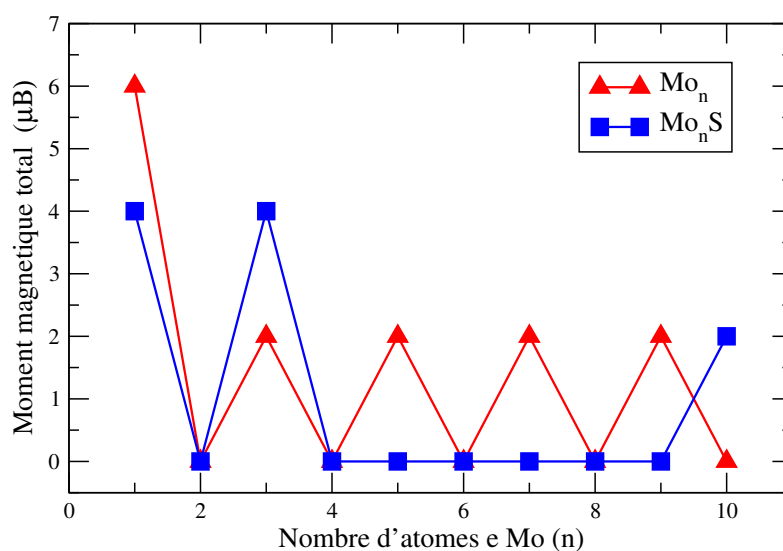


FIGURE 4.19 – Moments magnétiques totaux des agrégats Mo_nS et Mo_n en fonction de leur taille $n= 1-10$.

4.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET MAGNÉTIQUES

Nous rappelons que nous avons testé, aussi bien des orientations de spins colinéaires que la possibilité d'avoir des configurations non-colinéaires notamment dans les agrégats avec un nombre impair d'atomes de molybdène. Ces dernières ont toutes convergé vers des distributions de spins colinéaires (parallèles ou antiparallèles).

Comme le montre la figure 4.19, les moments des agrégats Mo_n oscillent avec des minima ($0 \mu_B$) pour n pair et des maxima ($2\mu_B$) pour n impair. Ce comportement est caractéristique des petits agrégats de métaux de transitions ayant une bande d à moitié pleine, à l'instar des agrégats de chrome [23]. Cependant, l'effet de dimérisation observé dans ces derniers est largement atténué ici dans les agrégats de Mo. L'impact du dopage par S se traduit par une diminution de $2\mu_B$ des moments pour $n=1$, par une augmentation de $2\mu_B$ pour $n=3,10$ et par une annulation des moments dans les autres agrégats Mo_nS . La réapparition d'une polarisation de spin dans Mo_{10}S , qui peut sembler surprenant a priori, a été trouvée dans les agrégats Mo_nS_{2n} et W_nS_{2n} , sans aucune relation avec la taille de ces agrégats (avec une éventuelle périodicité de la taille n) [10, 11]. On peut comprendre l'impact du dopage sur le magnétisme de certains agrégats Mo_nS en analysant leur structure électronique à travers la densité d'états ; c'est le cas par exemple de la polarisation de spin antiferromagnétique induite par le dopage du dimère Mo_2 qui lui est non-magnétique.

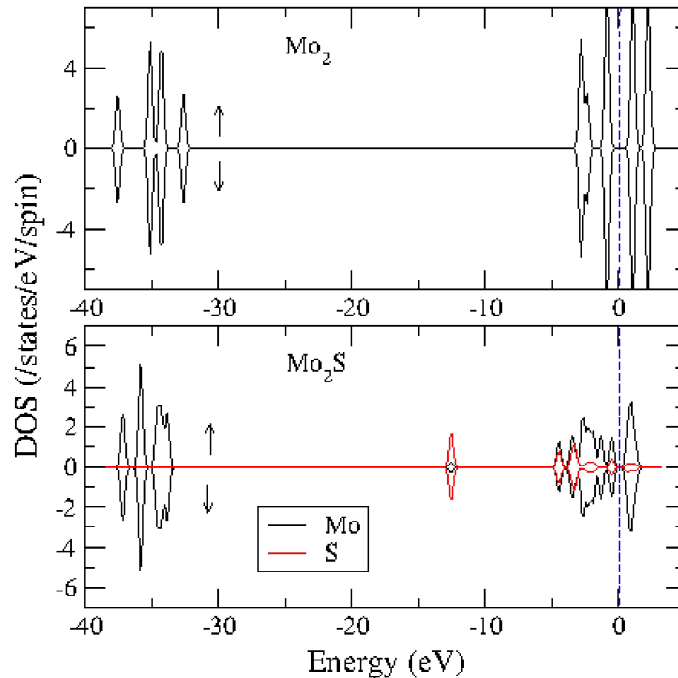


FIGURE 4.20 – Densité d'états totale des atomes de Mo et de soufre de l'agrégat Mo_2S comparée à celle des atomes de Molybdène de l'agrégat Mo_2 pur.

4.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET MAGNÉTIQUES

Nous verrons également comment le moment magnétique augmente de $2 \mu_B$ dans Mo_3 à $4 \mu_B$ dans l'agrégat dopé Mo_3S .

L'apparition d'un moment magnétique dans l'agrégat Mo_2S peut s'expliquer par l'élargissement de la distance Mo-Mo de 8% lors de l'adsorption de S sur la molécule non-magnétique Mo_2 , ainsi que par le transfert de charges de $0.7 e^-$ de Mo vers S. L'interaction avec un élément dopant plus électronégatif comme S (2.58) comparé à Mo (2.16) donne lieu à un élargissement de la liaison Mo_2 induisant ainsi un couplage antiferromagnétique Mo-Mo. A la longueur de liaison Mo-Mo de 2.11 Å obtenue pour Mo_2S , la molécule diatomique Mo_2 qui est fondamentalement non polarisée en spin, devient antiferromagnétique avec des moments locaux de $\pm 2.01 \mu_B$.

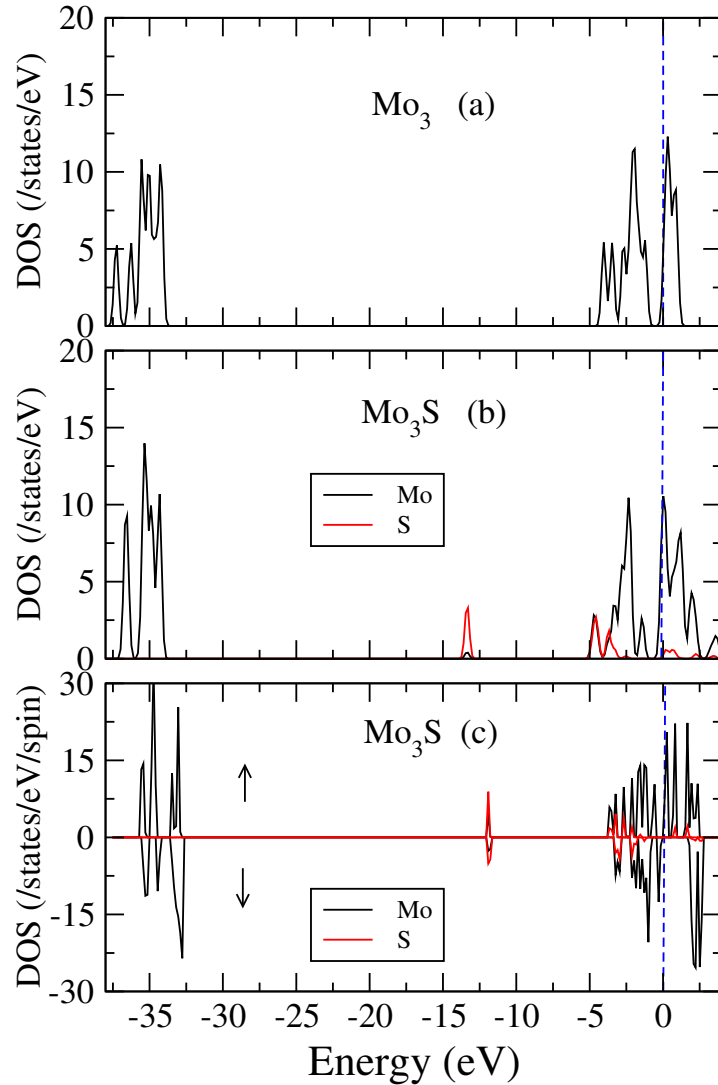


FIGURE 4.21 – Densité d'états totale des atomes de Mo et de soufre de l'agrégat Mo_3S comparée à celle des atomes de Molybdène de l'agrégat Mo_3 pur.

L'augmentation du moment magnétique en passant de $2 \mu_B$ dans Mo_3 à $4 \mu_B$ dans Mo_3S s'explique aussi par un effet de surface, lié essentiellement à l'élargissement des liaisons Mo-Mo, comme le montre la figure 4.21. La distance moyenne Mo-Mo dans Mo_3S augmente d'environ 25% par le dopage avec S de Mo_3 . Le couplage magnétique antiparallèle ($-1.30/+2.59 \mu_B$) entre les atomes Mo les plus proches (2.23 \AA) (Fig 4.3) qui tend à diminuer le moment total, est compensé par le couplage parallèle ($+2.59/+2.59 \mu_B$) entre les atomes Mo les plus distants (3.04 \AA). Ceci induit un moment conséquent ($0.12 \mu_B$) sur l'atome S. On peut comprendre pourquoi ces deux agrégats sont tous deux magnétiques à partir de leurs grandes densités d'états au niveau de Fermi, calculées dans l'état paramagnétique et aux distances de leurs états fondamentaux respectifs (Fig 4.21). L'adsorption de S sur Mo_3 induit par le phénomène d'hybridation une augmentation de la densité au niveau de Fermi de Mo_3S et donc un moment magnétique plus grand. Ces constatations sont en parfait accord avec le critère de Stoner qui stipule l'existence du magnétisme pour $I.N(E_F) > 1$ où I est l'intégrale d'échange qui caractérise l'interaction d'échange entre électrons de même site atomique et $N(E_F)$ la densité d'état au niveau de Fermi. Sous l'effet d'interaction d'échange, les électrons de Mo sont transférés vers le soufre ce qui conduit à un décalage des bandes d'énergie l'une par rapport à l'autre entraînant une augmentation d'énergie cinétique du système (favorisant le couplage de spins antiparallèles).

Il faut noter que le critère de Stoner repose sur la prise en compte d'interactions d'échange intra-atomiques qui privilégient certaines orientations de spins.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables pour les agrégats Mo_nS ($n=1-10$). Nous avons montré que l'adsorption d'un atome de soufre peut donner lieu à des modifications notables de la structure géométrique des agrégats de molybdène pur, ainsi que les propriétés physico-chimiques telle que l'énergie de liaison par atome, le potentiel d'ionisation, le moment magnétique ... etc.

Bibliographie

- [1] T. Weber, R. Prins, R.A. van Santen : Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis, NATO ASI Series Volume 60 (Kluwer Academic Publishers, Boston, US).
- [2] L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, M. Taliankar, Nature 365 113 (1993).
- [3] Y. Feldman, E. Wasserman, D.J. Srolovitz, R. Tenne : Science 267 222 (1995).
- [4] J. Chen, F. Wu, Appl. Phys. A : Mater. Sci. Process. 78 989 (2004).
- [5] H. Topsoe, B.S. Clausen, F. Massoth, Hydrotreating Catalysis (Springer Series in Science and Technologie Vol. 11 (Berlin : Springer 1996).
- [6] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A Schuit, Chemistry of Catalytic Processes; McGraw-Hill : New York, 1979.
- [7] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsoe, Catal. Today 130 (2008).
- [8] C. Kisielowski, Q.M. Ramasse, P.L. Hansen, M. Brorson, A. Carlsson, A.M. Mollenbroek , H. Topsoe, S.H. Angew. Chem. Int. Edn 49 2708 (2010).
- [9] S. Frederick Dovell, H. Greenfield, " Base-Metal Sulfides as Reductive Alkylation Catalysts", The Journal of Organic Chemistry, 29,5 1265 (1964).
- [10] P. Murugan, V. Kumar, Y. Kawazoe, Norio Ota, Phys. Rev. A 71 063203 (2005).
- [11] P. Murugan, V. Kumar, Y. Kawazoe, Norio Ota Chem. Phys. Lett. 423 202 2006.
- [12] N. Bertram, Y.D. Kim, G. Ganteför, Q. Sun, P. Jena, J. Tamuliene, G. Seifert Chem. Phys. Lett. 396 341 (2004).
- [13] S. Gemming, J. Tamuliene, G. Seifert, N. Bertram, Y.D. Kim, G. Ganteför Appl. Phys. A 82 161 (2006).
- [14] H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, J. Mol. Catal. A : Chem. 195, 173 (2003).
- [15] C. Rong, X. Qin, J. Mol. Catal. 64, 321 (1991).
- [16] H. Jiao, Y.W. Li, B. Delmon, J.F. Halet, J. Am. Chem. Soc. 123, 7334 (2001).
- [17] S. Lobos, A. Sierraalta, F. Ruetter, E.N. Rodriguez-Arias, J. Mol. Catal. A : Chem. 192,203, (2003).
- [18] M.L. James, H.A. Mann, M. Wu, P.M. Johnson, M.G. White, J. Phys. Chem. B 107 10359 (2003).
- [19] N. Bertram, J. Cordes, Y.D. Kim, G. Ganteför S. Gemming, G. Seifert, Chem. Phys. Lett. 418 36 (2006).

- [20] D.M.D.J. Singh, Pradeep T, Bhattacharjee J. Waghmare U.V.J. Phys. Chem. A 109 7339 (2005).
- [21] C. Majumder, S.K. Kulshreshtha. Phys Rev B 73 155427 (2006).
- [22] L. Han, X. Kuang, L. Ding, P. Shao, Y. Jin, H. Li H. Mol. Model 20 2252 (2014).
- [23] R. Mecheref, S. Bouarab, M. Zemirli, A. Vega. Eur. Phys. J. D 71 90 (2017).
- [24] B. Delley, A.J. Freeman, D.E. Ellis. Phys. Rev. Lett.50 488 (1983).
- [25] J. Bernholc. N.A.W. Holzwarth, Phys. Rev. Lett.50 1451 (1983).
- [26] W. Zhang, X. Ran, H. Zhao, L. Wang, J. Chem. Phys. 121 7717 (2004).
- [27] F. Aguilera-Granja, A. Vega, L.G. Gallego, Nanotechnology 19 145704 (2008).
- [28] H. Cheng, L.S. Wang, Phys. Rev. Lett. 77 51 (1996).
- [29] B.J. Min, C.Z. Wang, K.M. Ho, J. Kor. Phys. Soc. 39 741 (2001).
- [30] R. Pis Diez, Int. J. Quantum Chem. 76 105 (2000).
- [31] J. Min Byeong, J. Kor. Phys. Soc. 66 209 (2015).
- [32] Lei Xue-Ling, Chin. Phys. B 10 107103 (2010).
- [33] A. Berces, S.A. Mitchell, M.Z. Zgierski, J. Phys. Chem.A 102 6340 (1998).

Chapitre 5

Propriétés structurales électroniques et magnétiques des agrégats Ag_nS_m , $n=1-4$, $m = n$

Sommaire

5.1	Introduction	87
5.2	Étude structurale des agrégats Ag_n , $n=2-4$	88
5.3	Agrégats libres $\text{Ag}_n\text{S}_1^{0/-}$, $n=1-4$	90
5.4	Agrégats libres $\text{Ag}_n\text{S}_2^{0/-}$, $n=1,4$	93
5.5	Agrégats libres Ag_nS_3 , $n=1-4$	95
5.6	Agrégats libres $\text{Ag}_n\text{S}_4^{0/-}$, $n=1-4$	97
5.7	Propriétés électroniques	99
5.7.1	Affinité électronique	99
5.7.2	Énergie d'ionisation verticale de l'anion	100
5.8	Conclusion du chapitre	101
5.9	Conclusion générale	102
	Bibliographie	104

5.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude systématique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des petits agrégats neutres et anioniques $\text{Ag}_n\text{S}_m^{0/-}$ ($n=1-4$, $m=n$) synthétisés expérimentalement en phase gazeuse [1]. Nous calculons quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques que l'on compare à celles des expériences quand elles sont mesurées. Il faut noter que la valeur de n a été volontairement limitée à quatre à cause du grand nombre d'isomères à considérer d'une part, et surtout pour le fait que ce travail a été publié par ailleurs [2] deux ans après que nous ayons entamé nos propres calculs (février 2014). En conséquence, nous n'allons pas nous étaler beaucoup sur ce sujet pour la simple raison que les résultats obtenus ici sont quasi-identiques à ceux publiés dans la référence [2].

D'un point de vue expérimental, les agrégats argent-soufre ionisés ont été synthétisés par ablation laser combinée à des mesures de spectroscopie photoélectronique en phase gazeuse [1] où leur affinité électronique (AE) et leur énergie d'ionisation verticale (EIV) ont été mesurées. Il a été montré que l'affinité électronique des agrégats de composition Ag_1S_m^- est relativement faible, autour de 1 eV, alors que celle des agrégats Ag_nS_m^- , $n \geq 2$ est supérieure à 2 eV. Le spectre de masse (Fig 5.1) montre que l'unité structurale Ag_2S^- est préférentiellement formée avec l'augmentation du nombre d'atomes d'argent.

Nous allons donc optimiser les structures géométriques de ces agrégats afin de calculer ces propriétés électroniques que nous allons comparer aux valeurs expérimentales. Mais avant de déterminer les structures géométriques des agrégats binaires Ag-S, nous avons d'abord optimisé celles de l'argent pur. L'intérêt d'une telle procédure est double. Les structures géométriques Ag_n sont parmi les plus étudiées après celles du carbone et du silicium [3], ce qui permet de comparer puis de valider nos résultats par rapport à ceux d'autres calculs. D'un autre côté, il est intéressant d'évaluer l'effet de l'adjonction d'atomes de soufre sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats d'argent.

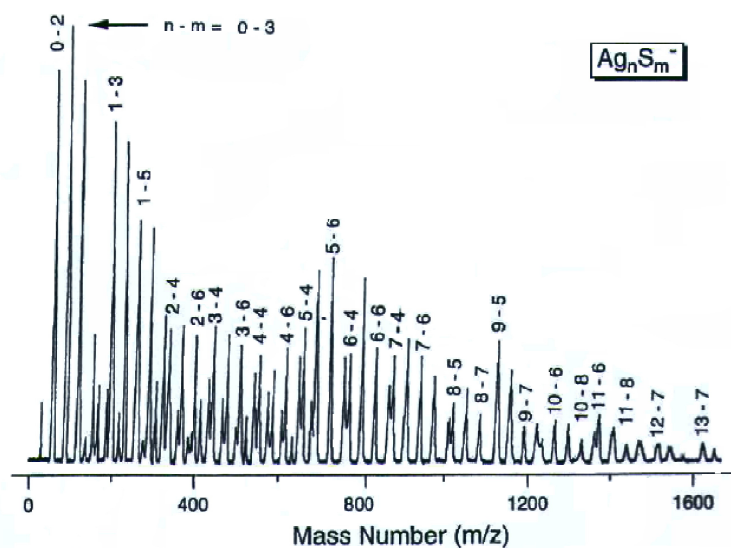


FIGURE 5.1 – Spectre de masse m/z des agrégats $Ag_n S_m^-$ synthétisés à l'état anionique par vaporisation laser.

5.2 Étude structurale des agrégats Ag_n , $n=2-4$

Les agrégats d'argent sont particulièrement intéressants pour un certain nombre de raisons. Premièrement, ils ont une importance pratique en raison de leur rôle dans la photographie [4], la catalyse [5], et leur utilisation potentielle dans les nouvelles technologies des nanomatériaux électroniques [6]. Deuxièmement, et comme il a été déjà dit, les structures géométriques des agrégats d'argent sont parmi les plus connues après celles du carbone et du silicium [3].

De nombreuses études théoriques effectuées sur les agrégats Ag_n , $n < 10$ [7–12] ont permis d'avoir une idée assez précise sur leurs géométries et leurs structures électroniques. Les géométries les plus stables de Ag_2 , Ag_3 et Ag_4 sont plus ou moins confirmées par des données expérimentales et théoriques [13–17]. Sur la figure 5.2, nous avons représenté les structures les plus stables des agrégats $Ag_2^{0/-}$ avec leurs distances interatomiques, leurs moments magnétiques et leurs symétries du groupe ponctuel. Nous portons sur le tableau 5.1 quelques unes de leurs caractéristiques (distance de liaisons r_e , énergie de liaison E_{el} , fréquence de vibration f_v , affinité électronique AE , énergie d'ionisation verticale EIV de l'anion, moment magnétique M_s , comparées aux résultats expérimentaux disponibles).

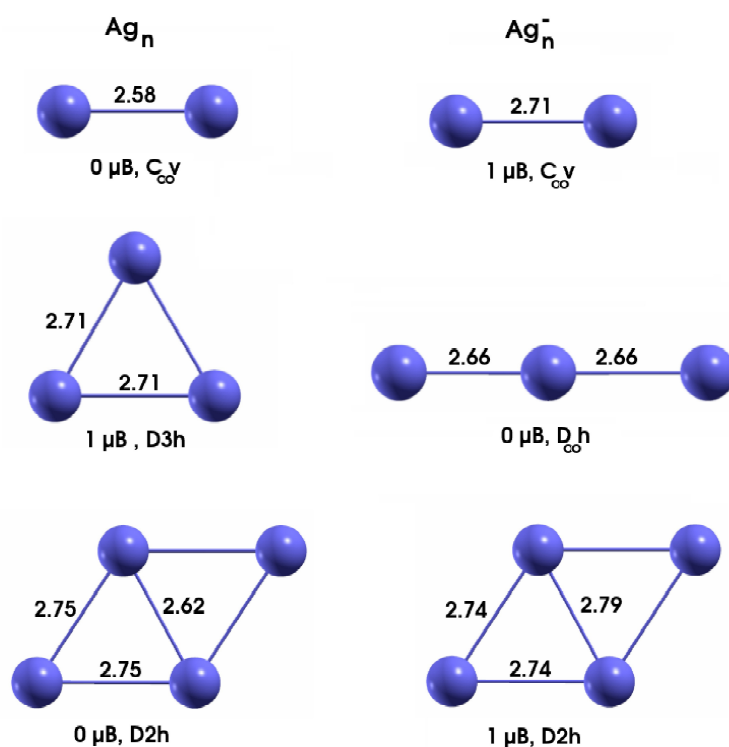


FIGURE 5.2 – Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_n^{0/-}$ ($n=2-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en Å.

Nos calculs sur le dimère neutre Ag_2 (Tableau 5.1) donnent un état fondamental non-magnétique avec une énergie de liaison de 0.87 eV, une distance interatomique de 2.58 Å ainsi qu'une fréquence de vibration de 186.6 cm^{-1} . Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux 0.83 eV [19], 2.53 Å [18] et 192.4 cm^{-1} [19] respectivement. L'anion est polarisé en spin avec un moment total de $1 \mu_B$, une longueur de liaison 2.71 Å et une fréquence de vibration de 141 cm^{-1} . Ici aussi, ces résultats sont conformes aux mesures expérimentales, 2.61 Å, et 145 cm^{-1} . Les valeurs calculées de l'affinité électronique 1.05 eV et de l'énergie d'ionisation vertical de l'anion 1.09 eV sont comparables à celles mesurées expérimentalement, $1.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ et $1.06 \pm 0.02 \text{ eV}$ respectivement [19, 20].

Pour le trimère Ag_3 , la structure triangulaire équilatérale de symétrie D_{3h} avec un moment magnétique de $1 \mu_B$ et des longueurs de liaisons de 2.71 Å est la plus stable. L'anion Ag_3^- est plus stable dans une structure linéaire de symétrie $D_{\infty h}$ et de moment nul. Ces résultats sont en accord avec ceux déduits des expériences et avec ceux d'autres

Agrégats		r_e (Å)	E_l (eV)	EIV (eV)	AE (eV)	$f_v(cm^{-1})$	M_s
Ag ₂	Cal.	2.58	0.87	1.09	1.05	186.6	0
	Exp.	2.53 ^a	0.83 ^b	1.08 ^b	1.06 ^c	192.4 ^b	0 ^b
Ag ₃	Cal.	2.71	0.86	2.40	2.30	139.2	1
	Exp.	2.65 ^d	0.87 ^e	2.43 ^d	2.32 ^c	–	1 ^e
Ag ₄	Cal.	2.75-2.62	1.14	1.74	1.62	179.1	0
	Exp.	–	–	1.71 ^d	1.65 ^b	–	–

^a [18], ^b [19], ^c [20], ^d [21], ^e [22]

TABLE 5.1 – *Distance interatomique r_e , énergie de liaison E_l , énergie d'ionisation verticale EIV de l'anion, affinité électronique AE, fréquence de vibration f_v , moment magnétique total M_s des agrégats Ag_n ($n=2-4$). Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) disponibles sont également indiquées.*

calculs effectués par ailleurs [23–26].

La configuration de plus basse énergie du tétramère Ag₄ correspond à un losange de symétrie D_{2h} avec des distances interatomiques de 4×2.75 et 2.62 Å, son moment magnétique est nul. A l'état anionique la structure et la symétrie de l'agrégat sont préservées mais avec des relaxations de liaisons (4×2.74, 2.79 Å) et un moment total de 1μ_B.

Dans ce qui suit nous allons poursuivre avec l'étude des agrégats mixtes Ag_nS_m ($n=1-4$, $m = n$) en calculant leurs structures géométriques et leurs propriétés électroniques correspondantes. La procédure de recherche des géométries reste approximativement la même que celle utilisée pour les agrégats Mo_nS. La difficulté ici est le nombre de compositions en atomes Ag et S qu'il faut considérer. Par ailleurs les résultats de calculs de l'affinité électronique et de l'énergie d'ionisation des agrégats d'argent seront discutés dans les paragraphes suivant, en comparaison avec ceux des agrégats dopés Ag_nS_m.

5.3 Agrégats libres $Ag_nS_1^{0/-}$, $n=1-4$

Les structures géométriques les plus stables des agrégats Ag_nS₁^{0/-} ($n=1-4$) à l'état neutre et anionique sont portées sur la figure 5.3. Nous avons également porté sur cette même figure les géométries fondamentales des agrégats purs Ag_n ($n=1-4$). Pour ces stœchiométries, les agrégats anioniques ont tendance à adopter des structures planes

avec des relaxations significatives des liaisons, comparées à celles des agrégats neutres qui eux sont plutôt de dimension 3D. Le processus d'ionisation donne lieu à un changement de symétrie du groupe ponctuel et le moment magnétique de l'anion augmente ou diminue de $1 \mu_B$ par rapport à celui des agrégats neutres correspondants.

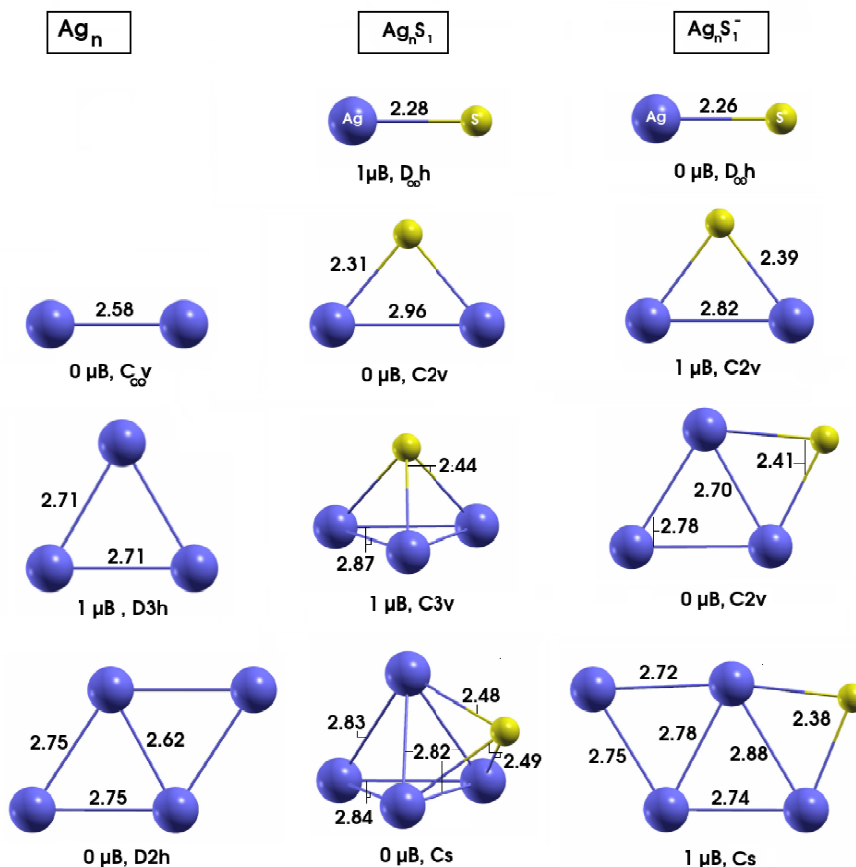


FIGURE 5.3 – Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_nS_1^{0/-}$ ($n=1-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en Å.

$Ag_1S_1^{0/-}$: l'étude de l'interaction de l'atome de soufre avec l'argent atomique dans l'état neutre et anionique est très instructive. Elle nous a servi de test à cause de la disponibilité de quelques données expérimentales. Les résultats de calculs de la distance interatomique, de l'énergie de dissociation, de l'affinité électronique, de l'énergie d'ionisation verticale de l'anion ainsi que de la fréquence de vibration de cette molécule à

l'état neutre et anionique sont données dans le tableau 5.2. Pour comparaison, nous y avons inclus les résultats expérimentaux disponibles. Il n'existe malheureusement pas des données expérimentales pour le dimère $Ag_1 S_1^-$

Agrégats		r_e (Å)	E_{el} (eV)	EIV (eV)	ν (cm^{-1})	D_e (eV)	M_s
AgS	Cal.	2.28	1.77	2.15	288.5	2.51	1
	Exp.	–	–	2.07 ^f	–	2.48 ^g	–
AgS ⁻¹	Cal.	2.26	0.69	1.20	302.1	1.09	0
	Exp.	–	–	–	–	–	–

^f [1], ^g [2]

TABLE 5.2 – Distance interatomique r_e , énergie de liaison E_{el} , énergie d'ionisation verticale EIV de l'anion, fréquence de vibration ν , énergie de dissociation D_e , moment magnétique total M_s des agrégats AgS et AgS⁻¹. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) disponibles sont également indiquées

Ag₂S₁^{0/-} : les états fondamentaux des deux agrégats ont une configuration triangulaire isocèle de symétrie C_{2v} . Leurs moments sont de $0\mu_B$ pour le neutre et de $1\mu_B$ pour l'anion. Les longueurs de liaisons Ag-Ag et Ag-S sont respectivement de 2.96 et 2.31 Å pour le neutre et de 2.82 et 2.39 Å pour l'anion. L'adsorption de l'atome de soufre donne lieu à un élargissement de la liaison Ag-Ag du dimère Ag₂ pur de 14 % pour le neutre et de 9 % pour l'anion.

Ag₃S₁^{0/-} : l'état fondamental de l'agrégat neutre est une pyramide triangulaire de symétrie C_{3v} , de moment total $1\mu_B$ et de longueurs de liaisons Ag-Ag et Ag-S de 2.87 Å et 2.44 Å respectivement. L'atome de soufre occupe le site ternaire creux de l'agrégat hôte Ag₃ en formant trois liaisons Ag-S équivalentes. En revanche, l'agrégat anionique se présente sous forme d'un losange déformé de symétrie C_{2v} et de moment nul. L'atome S est maintenant adsorbé en position pontée entre les deux atomes d'argent les plus proches de façon à former deux liaisons Ag-S identiques de longueur 2.41 Å. La structure présente trois liaisons Ag-Ag dont deux sont égales 2.78 Å alors que la troisième est de 2.70 Å.

Ag₄S₁^{0/-} : pour l'agrégat neutre, l'optimisation des différentes structures testées donne lieu à un état de base formé par une pyramide trigonale distordue Ag₃, chapeauté par

l'atome S, en occupant un de ses sites ternaires. Elle est non magnétique et de symétrie C_s . L'état fondamental de l'anion Ag_4S^- a une structure plane, de symétrie C_s et de moment total $1\mu_B$. L'atome S occupe une position pontée du trapézoïde formé par les 4 atomes Ag. Les distances Ag-S ont pour longueur de 2.38 Å.

5.4 Agrégats libres $Ag_nS_2^{0/-}$, $n=1,4$

Dans cette partie nous allons continuer notre description des structures géométriques optimisées dans le cas de l'adjonction de deux atomes de S aux agrégats Ag_n ($n=1-4$). Le nombre de solutions testées est évidemment plus grand que dans le système $Ag_nS^{0/-}$. (Les plus stables sont données sur la figure 5.4). Les configurations anioniques opti-

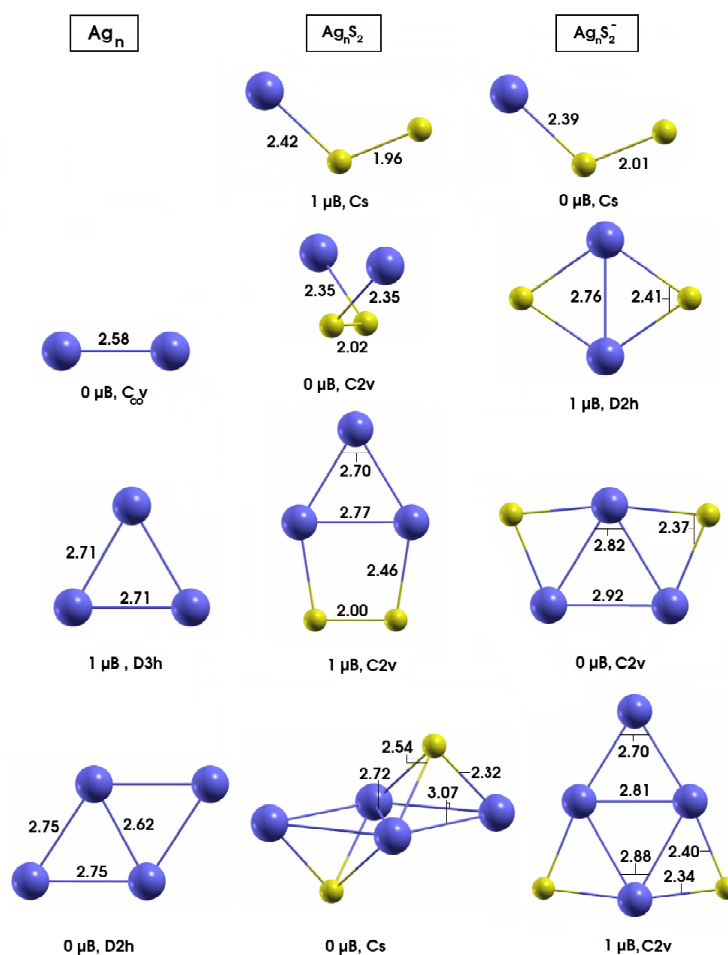


FIGURE 5.4 – Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_nS_2^{0/-}$ ($n=1-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en Å.

misées sont toutes planes. alors que pour les agrégats neutres, seuls Ag_1S_2 et Ag_3S_2 présentent des structures planes. La molécule diatomique S_2 n'est pas dissociée pour $n=1-3$ avec des longueurs de liaison S-S de 1.96, 2.02 et 2.00 Å respectivement. Ces distances sont relativement plus grandes que celle de S_2 libre (1.89 Å). Dans tous ces agrégats Ag_nS_2 , on observe un transfert de charge de Ag vers l'orbitale anti-liante π de S_2 , qui donne lieu à un élargissement de la longueur de liaison de S-S.

Ag_1S_2 : les deux structures de base, neutre et anion ont des formes triangulaires ouvertes Ag-S-S de symétrie C_s . Les distances Ag-S et S-S sont respectivement de 2.42 et 2.39 Å dans l'agrégat neutre et de 2.39 et 2.01 Å dans l'anion.

$Ag_2S_2^{0/-}$: l'agrégat neutre se présente sous forme d'une structure "twistée" non-magnétique, de symétrie C_{2v} où les dimères Ag_2 et S_2 sont quasi perpendiculaires. La liaison Ag-Ag est relativement grande par rapport à celle du dimère Ag_2 libre. La structure de l'état anionique est un losange alternant les atomes Ag et S, sans liaison S-S, de moment total $1 \mu_B$ et de symétrie D_{2h} . La distances Ag-Ag et Ag-S sont de 2.76 et 2.41 Å respectivement.

$Ag_3S_2^{0/-}$: la structure fondamentale de cet agrégat est plane, de symétrie C_{2v} et de moment $1\mu_B$. Elle est formée par un trimère Ag_3 sur lequel est adsorbée en position pontée la molécule diatomique S_2 de longueur de liaison 2.00 Å. L'état fondamental de l'anion est également planaire, non-magnétique et de symétrie C_{2v} . La molécule S_2 s'est dissociée en ses deux atomes occupant des positions pontées symétriques de part et d'autre du trimère Ag_3 . Il comporte trois liaisons Ag-Ag dont deux sont équivalentes (2.82 Å) alors que la troisième est de 2.92 Å. Les quatre liaisons Ag-S ont une longueur de 2.37 Å.

$Ag_4S_2^{0/-}$: pour l'agrégat neutre, la configuration atomique la plus stable est un losange bichapeauté anti-symétriquement en des positions ternaires par les deux atomes de soufre. Dans ce cas, la structure de l'agrégat Ag_4 est préservée (losange). Il n'est pas polarisé en spin et de symétrie C_s avec deux distances inéquivalentes Ag-Ag (2.72 et 3.07 Å) et deux distances inéquivalentes Ag-S (2.32 et 2.54 Å). La structure fondamentale de $Ag_4S_2^-$ est par contre plane, de symétrie C_{2v} et de moment total $1\mu_B$. Elle est composée d'un tétramère d'argent de forme losange distordu sur lequel sont adsorbés, en position pontée, les deux atomes de soufre. La molécule S_2 est dissociée.

5.5 Agrégats libres Ag_nS_3 , $n=1-4$

Nous rappelons que ces agrégats ont été synthétisés en phase gazeuse par ablation laser [1], mais sans aucune indication concernant leurs structures géométriques. Nous nous sommes donc proposés de continuer cette étude théorique avec la stœchiométrie Ag_nS_3 , $n=1-4$ afin d'identifier les structures les plus stables (Fig 5.5). La plausibilité de ces structures n'est renforcée que si les propriétés électroniques correspondantes concordent avec celles mesurées à l'instar de l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation verticale.

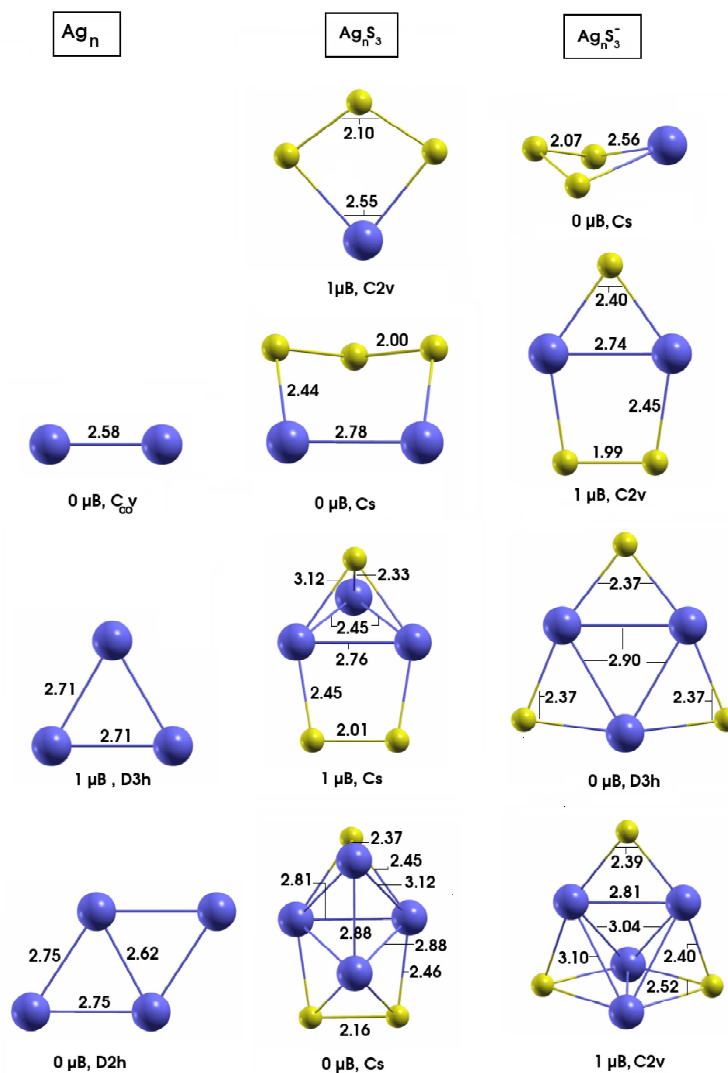


FIGURE 5.5 – Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_nS_3^{0/-}$ ($n=1-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en Å.

Ici aussi les configurations initiales à considérer sont multiples. La plupart des solutions finales sont obtenues à partir des canaux de formations suivants : $Ag_n S_2 + S_1 \longrightarrow Ag_n S_3$ ou $Ag_n S_1 + S_2 \longrightarrow Ag_n S_3$.

$Ag_1 S_3^{0/-}$: les atomes de cet agrégat s'agrègent sous forme d'un anneau plan de symétrie C_{2v} et de moment $1\mu_B$. Les liaisons Ag-S et S-S ont pour longueurs 2.55 et 2.10 Å. Sous forme ionique, l'agrégat est un anneau tridimensionnel, toujours de symétrie C_s mais de moment total nul. Les distances Ag-S et S-S sont égales à 2.56 et 2.07 Å respectivement.

$Ag_2 S_3^{0/-}$: pour l'agrégat neutre, nos calculs prédisent une structure tridimensionnelle de symétrie C_s et moment total nul. Les longueurs de liaisons Ag-Ag, Ag-S et S-S sont de 2.78 Å, 2.44 Å et 2.00 Å respectivement. La structure la plus stable de l'anion est plane de symétrie C_{2v} et moment $1\mu_B$. Il est obtenu à partir de l'agrégat $Ag_2 S$ de forme triangulaire sur lequel la molécule diatomique S_2 est adsorbé parallèlement au dimère Ag_2 . Les longueurs de liaisons Ag-Ag (2.74 Å) et S-S (1.99 Å) sont pratiquement préservées par rapport à celles des molécules diatomiques libres Ag_2^- (2.71 Å) et S_2^- (2.01 Å). Deux liaisons Ag-S ont pour longueurs 2.45 Å et deux autres 2.40 Å.

$Ag_3 S_3^{0/-}$: la structure géométrique de l'état neutre est tridimensionnelle de symétrie C_s et de moment $1\mu_B$. Il est obtenu par adsorption de la molécule S_2 , en position pontée entre deux atomes Ag de l'agrégat $Ag_3 S$. Autrement dit, le troisième atome S occupe le site creux ternaire qu'offre le trimère Ag_3 en ne formant cependant qu'une liaison Ag-S de 2.33 Å ; les deux autres sont relativement longues 3.12 Å. La structure ionique est plane, de symétrie D_{3h} et de moment $0\mu_B$. Elle est constituée d'un trimère Ag_3 agencé en triangle équilatéral sur lequel sont adsorbés, en position pontée, les trois atomes S. Les liaisons Ag-Ag et Ag-S ont pour longueurs 2.90 et 2.37 Å respectivement.

$Ag_4 S_3^{0/-}$: pour le neutre, la géométrie la plus stable est formée d'un tétraèdre Ag_4 chapeauté par les 3 atomes de S, l'un occupant un site creux ternaire et les deux autres, formant la molécule S_2 sont adsorbés en position pontée de façon à former deux liaisons Ag-S chacun. La longueur de liaison S-S s'est élargie de 14 %, par rapport à sa longueur de l'état isolé. La structure est de symétrie C_s , est n'est pas polarisée en spin. Dans l'état anionique, les trois atomes S sont dissociés. Deux atomes sont adsorbés sur des sites creux ternaires alors que le troisième occupe une position pontée. Elle est de symétrie C_{2v} et possède un moment total de $1\mu_B$.

5.6 Agrégats libres $Ag_nS_4^{0/-}$, $n=1-4$

Dans ce cas, le nombre d'atomes de soufre étant supérieur ou égal au nombre d'atomes d'argent, on s'attend à une compétition entre des structures en anneaux que pourrait imposer le soufre et des structures soient planes ou tridimensionnelles que généralement adoptent les agrégats d'argent. Les structures de base de $Ag_nS_4^{0/-}$ sont illustrées sur la figure 5.6. Pour la plupart d'entre elles, elles sont obtenues selon les chemins : $Ag_nS_3 + S_1 \rightarrow Ag_nS_4$ ou $Ag_nS_2 + S_2 \rightarrow Ag_nS_4$.

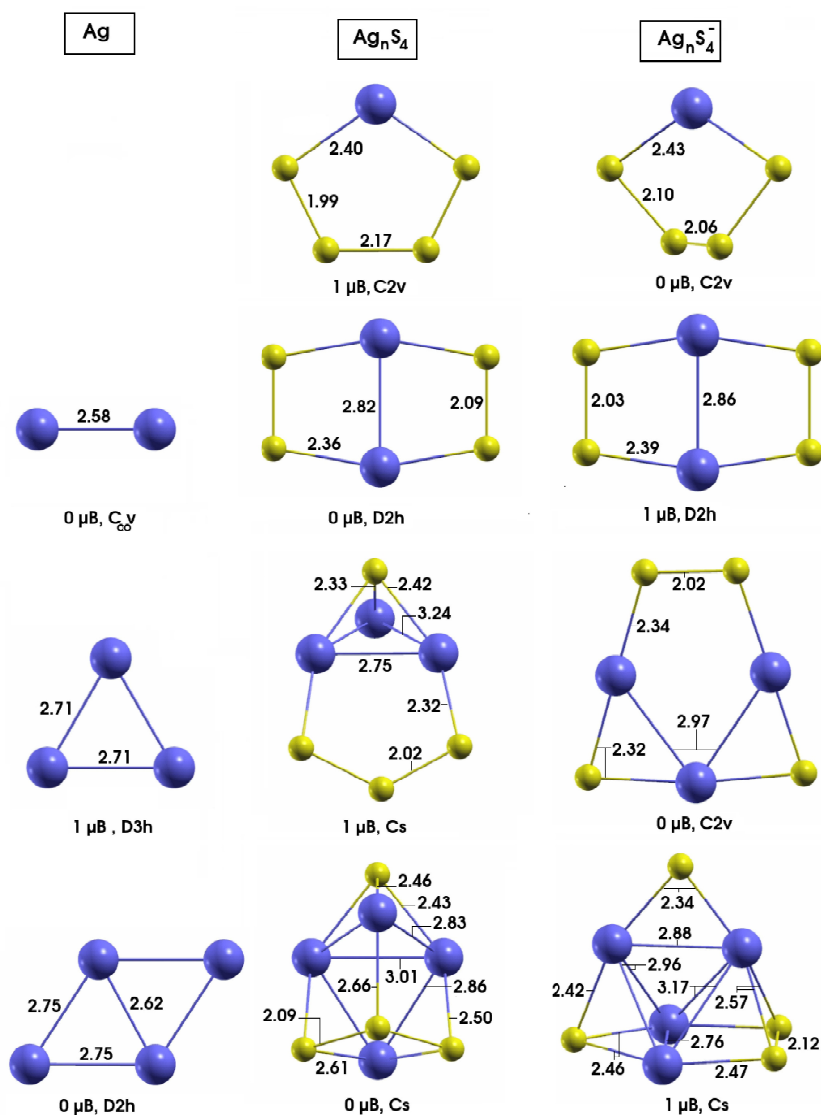


FIGURE 5.6 – Structures géométriques fondamentales des agrégats neutres et anioniques $Ag_nS_4^{0/-}$ ($n=1-4$), avec leur moment magnétique total et leur symétrie. Les longueurs de liaisons sont indiquées en \AA .

Ag₁S₄^{0/-} : les deux types d'agrégats, neutre et chargé, sont agencés sous forme d'anneaux de symétrie C_{2v} et de moments 1 et 0 μ_B respectivement. L'agrégat neutre est plan alors que l'anion est tridimensionnel. Les longueurs de liaisons S-S sont de 1.99 et 2.17 Å pour le neutre et 2.10 et 2.06 Å pour l'anion ; les liaisons Ag-S sont de 2.40 Å pour le neutre et de 2.43 Å pour l'anion.

Ag₂S₄^{0/-} : les deux agrégats ont des structures planes similaires, de symétrie D_{2h} et de moment 1 μ_B et 0 μ_B respectivement. Ces structures sont formées par trois dimères alternés S₂-Ag₂-S₂ disposés parallèlement avec des longueurs de liaisons S-S et Ag-Ag de 2.09 et 2.82 Å respectivement pour le neutre et de 2.86 et 2.03 Å pour l'anion. Les liaisons Ag-S ont pour longueurs de 2.36 Å pour le neutre et de 2.39 Å pour l'anion.

Ag₃S₄^{0/-} : l'état fondamental de l'agrégat neutre est tridimensionnel de symétrie C_s et de moment 1 μ_B . Il est formé par un trimère d'argent sur lequel un atome de soufre est adsorbé en position ternaire alors que les trois autres atomes S forment un anneau avec deux atomes Ag. Pour l'anion, deux atomes S sont adsorbés en position pontée sur le trimère Ag₃, alors que les deux autres atomes S formant une molécule sont adsorbés, toujours en position pontée au dessus de deux atomes Ag. L'ensemble peut être considéré comme un anneau -S₂-Ag-S-Ag-S- avec deux liaisons Ag-Ag seulement. La molécule S₂ a une distance interatomique (2.02 Å) légèrement supérieure à celle de l'état neutre isolé (1.90 Å).

Ag₄S₄^{0/-} : les deux espèces chimiques adoptent des structures compactes de symétries C_s . Le neutre n'est pas polarisé en spin alors que l'agrégat anionique porte un moment de 1 μ_B . L'agrégat neutre peut être considéré comme un tétraèdre Ag₄ sur lequel la molécule S₄ s'assemble de telle façon que deux atomes S forment deux liaisons avec Ag et une liaison chacun avec S, alors que le 3^{ème} S forme une liaison avec S et trois liaisons avec Ag. Le 4^{ème} atome S forme trois liaisons Ag-S et une liaison S-S. Dans l'anion un atome S est en position pontée, un atome S en position ternaire, alors que les deux autres atomes S, formant une molécule, sont adsorbés sur le même site ternaire.

5.7 Propriétés électroniques

Comme nous l'avions précisé dans l'introduction de ce chapitre, nous n'allons pas nous intéresser à toutes les propriétés électroniques de ces agrégats puisque ce travail a fait l'objet d'une publication faite par ailleurs [2], deux ans après que nous ayons entamé ce travail. Nous allons donc nous restreindre à la discussion de deux propriétés électroniques fondamentales que sont l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation verticale de l'anion dont les mesures expérimentales sont disponibles [1].

5.7.1 Affinité électronique

Nous rappelons que les agrégats étudiés et dont les structures géométriques sont décrites ci-dessus ont été synthétisés et leur affinité électronique mesurée [1]. L'affinité électronique adiabatique est définie comme la différence entre les énergies totales de l'agrégat neutre et anionique. Comme ici, nous n'avons pas optimisé les structures cationiques, nous allons nous intéresser à l'énergie d'ionisation verticale de l'anion qui est la différence d'énergie de l'état neutre et l'énergie de l'agrégat anionique aux distances de l'agrégat neutre. Les résultats de calculs, comparés à ceux des mesures expérimentales [1], sont portés sur la figure 5.7. Nous avons également porté sur la figure les résultats concernant les agrégats Ag_n .

Les résultats de calculs de AE pour les agrégats d'argents purs, sont en général, en très bon accord avec ceux des expériences [1]. Il est bien connu que l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des métaux nobles présentent un comportement oscillatoire [7, 23–25, 27, 28] que nous retrouvons aussi bien pour Ag_n que pour Ag_nS_m . Néanmoins le résultat le plus important est l'augmentation générale de AE par le dopage des agrégats Ag_n avec le soufre. En effet, la figure 5.7 montre que l'affinité électronique augmente avec l'ajout du soufre excepté pour $n=3$ (figures 5.7a et 5.7b) pour lequel les écarts sont de 0.02 et 0.10 eV respectivement. De plus les figures 5.7c et 5.7d, montrent que l'affinité électronique calculée pour des agrégats dopés approche bien les résultats expérimentaux.

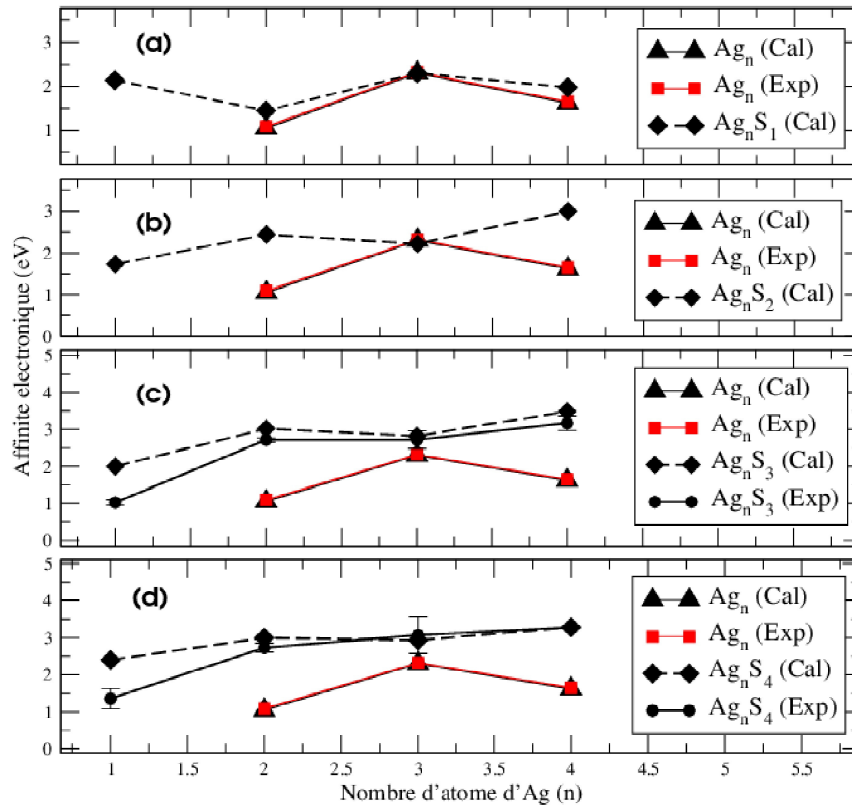


FIGURE 5.7 – Affinité électronique des agrégats $Ag_n S_m$ en fonction de la taille $n=1-4$ et $m=1-4$.

5.7.2 Énergie d'ionisation verticale de l'anion

Comme son nom l'indique l'énergie d'ionisation de l'anion est l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron de l'agrégat anionique. C'est donc la différence entre les énergies totales des agrégats neutre et anionique dans leurs structures optimisées. Comme les résultats expérimentaux portent sur l'énergie d'ionisation verticale, nous nous sommes donc intéressés plutôt à cette dernière quantité qui est la différence des énergies de l'anion optimisé et de son correspondant neutre avec la structure de l'anion. Les résultats sont portés sur la figure 5.8. Nous avons également représenté les données expérimentales [1] disponibles pour les agrégats d'argent purs. A partir de la figure 5.8, et comme dans le cas de l'affinité électronique nous remarquons que les résultats de calculs de EIV pour les agrégats d'argent purs sont en très bon accord avec ceux des expériences. Il n'existe malheureusement pas de données expérimentales pour les agrégats $Ag_n S_1$ et $Ag_n S_2$ pour comparaison, mais en vue des résultats satisfaisants obtenus pour les agrégats purs, on peut le supposer également pour les agrégats dopés.

D'ailleurs, les résultats obtenus pour les autres stoechiométries concordent parfaitement avec l'expérience. Enfin, on constate que EIV augmente avec le dopage des agrégats Ag_n avec le soufre.

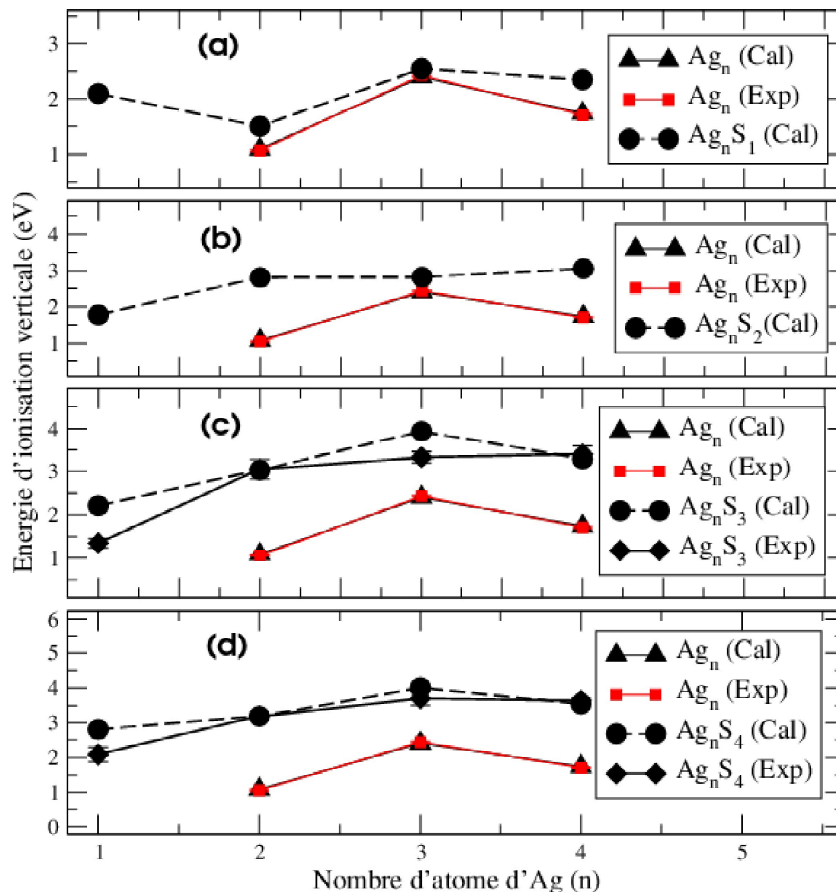


FIGURE 5.8 – Énergie d'ionisation verticale des agrégats $Ag_n S_m^-$ en fonction de la taille $n=1-4$ et $m=1-4$.

5.8 Conclusion du chapitre

Les résultats de calculs de l'affinité électronique et du potentiel d'ionisation pour les deux types d'agrégats Ag_n et $Ag_n S_m$ et qui concordent très bien avec l'expérience, nous permet de penser que les géométries optimisées doivent être très proches des structures de base. Il est bien connu que des isomères proches en énergie, peuvent donner lieu à des résultats sensiblement analogues. Le résultat important de cette étude réside dans l'augmentation de l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation des agrégats d'argent par le dopage avec le soufre.

5.9 Conclusion générale

Leurs intérêts industriel et technologique, leurs impacts sur l'environnement et leurs omniprésences dans la vie quotidienne font du molybdène et de l'argent ainsi que de leurs composés, un sujet de recherche important. Le développement de nouvelles applications, l'amélioration de celles déjà existantes passent par une connaissance approfondie des propriétés de ces systèmes.

Dans cette thèse nous avons effectué des calculs *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats binaires Mo_nS ($n=1-10$) et Ag_nS_m ($n=1-4$, $m=1-4$). L'objectif principal de cette étude a porté sur l'effet de l'adjonction du soufre sur les propriétés connues des agrégats de molybdène et d'argent. Pour cela nous avons utilisé le code de calcul VASP. C'est un code *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans sa version pseudopotentiel où les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes.

En premier lieu, nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables pour les agrégats de molybdène Mo_n ($n=1-10$), par comparaison avec celles qui ont été publiées par ailleurs. Ensuite nous nous sommes attelés au calcul des géométries possibles des agrégats de molybdène dopés par un seul atome de soufre, Mo_nS ($n=1-10$). Ces structures sont caractérisées par l'absence ou l'atténuation assez importante du processus de dimérisation rapportés dans certaines publications antérieures. L'analyse structurale de ces agrégats montre également, que le dopage avec un seul atome de soufre donne lieu à des modifications notables de la structure Mo_n hôte pour $n=2,3$ et 8 . Quand c'est possible, l'atome de soufre tend à être adsorbé sur les faces triangulaires de telle façon à établir trois liaisons avec les atomes de Mo. L'adsorption de soufre donne lieu à une augmentation des énergies de liaison des agrégats Mo_nS , comparées à celles des agrégats de Mo pur. Elle tend donc à renforcer leur stabilité. Ceci est corroboré par l'augmentation de leur potentiel d'ionisation. Pour les agrégats de Mo_n , la différence d'énergie d'ordre 2 reflète une stabilité relative pour $n=2,4,6$. Nos calculs prévoient une plus grande stabilité des agrégats pairs de Mo à cause de l'appariement des électrons impliqués dans la liaison. Pour les agrégats dopés, une forte stabilité relative a été prédite pour $n=7$ où l'atome de soufre commence à établir trois liaisons avec Mo. En conséquence de ce comportement énergétique, la disulfuration des agrégats Mo_nS requiert plus d'énergie que l'extraction de l'atome de molybdène le moins lié de l'agrégat.

En revanche, le dopage modifie le type de la liaison, l'état magnétique et la distribution des moments magnétiques dans les agrégats hôtes Mo_n . Tandis que, les moments

de Mo_n purs suivent un comportement oscillatoire ($0 \mu_B$ pour n paire et $2 \mu_B$ pour n impaire) typique de petits agrégats de métaux de transition avec une couche de valence à moitié pleine. L'impact du dopage par S se traduit par une diminution de $2 \mu_B$ des moments pour $n=1$, par une augmentation de $2 \mu_B$ pour $n=3,10$ et par une annulation des moments dans les autres agrégats.

En général, le dopage avec le soufre augmente le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de Mo_n , bien que l'affinité électronique des agrégats de taille pair est fortement modifiée. Comme il est attendu, l'agrégat devient électro-négatif.

Par ailleurs, l'énergie d'ionisation des agrégats Mo_nS augmente en fonction de la taille où elle présente des maxima pour n impair et des minima pour n pair. Ce résultat est corrélé à leurs stabilités relatives calculées via la différence d'énergie d'ordre 2.

La dureté chimique augmente sous l'effet du dopage à l'exception pour Mo_8S et Mo_{10}S , tandis que le potentiel chimique des agrégats Mo_nS semblent moins sensible que celui des Mo_n lors du changement dans le nombre d'électrons. La plus grande électro-négativité des agrégats Mo_nS pourrait cependant être déterminante pour compenser leur faible réactivité lors de l'interaction avec certains agents nucléophiles

Quant aux agrégats Ag_n et Ag_nS_m , leurs structures géométriques ont été optimisées à l'état neutre et anionique. Les structures les plus stables des agrégats de Ag_n sont planaires pour $n < 6$. Pour les agrégats Ag_nS_m l'addition du soufre conduit à des structures géométriques non planaires, notamment pour $n=4$ où le soufre est absorbé sur un site triangulaire de l'agrégat hôte dans sa structure géométrique plane. L'adjonction du soufre sur les amas de Ag_n avec un ou deux atomes d'argent conduit à des structures en anneaux. Pour les agrégats avec plus de trois atomes d'argent, les sites d'adsorption préférés de S sont des sites ternaires.

La présence des électrons délocalisés dans les agrégats chargés Ag_nS_m^- assure leur planarité structurale. La progression des agrégats d'argent de structures planaires vers des agrégats non planaires se produit avec l'addition successive de soufre dans les agrégats neutres.

L'affinité électronique et l'énergie d'ionisation verticale augmentent avec le dopage et ces deux grandeurs sont en très bon accord avec celles obtenus expérimentalement.

Bibliographie

- [1] A. Nakajima, H. Kawamata, T. Hayase, Y. Negishi, K. Kaya, *Z. Phys.* D40, 17 (1997).
- [2] F. Anthony, C.A. Reber, S.N. Khanna, *J. Chem. Phys.* 139, 164317 (2015).
- [3] I. Rata, A.A. Shvartsburg, M. Horoi, T. Frauenheim, K.W.M. Siu, K.A. Jackson, *Phys. Rev. Lett.*(2001).
- [4] R.S. Eachus, A.P. Marchetti, A.A. Muentner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 50 177 (1999).
- [5] G.M. Koretsky, M.B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* 107, 10555 (1997).
- [6] S.H. Kim, G. Medeiros-Ribeiro, D.A.A. Ohlberg, R. Stanley Williams, J.R. Heath, *J. Phys. Chem.* 103, 10341 (1999).
- [7] Y. Wang, X.G. Gong, *Eur.J. Phys.* D34, 19 (2005).
- [8] Y.D. Kim, G. Gantefor, *Chem. Phys. Lett.* 383. 80 (2004).
- [9] C. Liu Han, Z. Gao, F. Kong, Q. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3337 (1999).
- [10] Z. Tian, Z. Tang, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*19 2893 (2005).
- [11] S. Zhao, Zhen-Hua Li, Wen-Ning Wang, Zhi-Pan Liu, Kang-Nian Fan, *J. Chem. Phys.*124, 184102 (2006).
- [12] I. Gabor, C. sonka, A. Ruzsinszky, P.J. Perdew, *J. Phys. Chem.* 109 6779 (2005).
- [13] T. Leisner, S. Vajda, S. Wolf, L. Woste, *J. Chem. Phys.* 111, 1017 (1999).
- [14] D.W. Boo, Y. Ozaki, L.H. Andersen, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* A101, 6688 (1997).
- [15] F. Wallimann, H.M. Frey, S. Leutwyler, M. Riley, *Z. Phys.* D40, 30 (1997).
- [16] E.E. Wedum, E.R. Grant, P.Y. Cheng, K.F. Willey, M.A. Duncan, *J. Chem. Phys.* 100, 6312 (1994).
- [17] Z.F. Liu, W.L. Yim, J.S, Tse, J. Henfer, *Eur. Phys. J.* D10, 105 (2000).
- [18] B. Simard, P.A. Hackett, A.M. James, P.R.R. Langridge-Smith, *Chem. Phys. Lett.* 186, 415 (1999).
- [19] M.D. Morse, *Chem. Rev.* 86, 1049 (1986).
- [20] J. Ho, K.M. Erwin, W.C.J. Lineberger, *Chem. Phys.* 93, 6987 (1990).
- [21] K. Hilpert, K.A. Gingerich. *Phys. Chem.* 84,739-745 (1980).
- [22] C. Jackschath, I. Rabin, W. Schulze, *Z. Phys.* D22, 517 (1992).

- [23] V.B. Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci, J. Koutcky, J. Chem. Phys. 98, 7981 (1993).
- [24] M.M. Huda, A.K. Ray, Eur, Phys.J.D 22, 217 (2003)
- [25] V.A. Spassov, T.H. Lee, K. M. Ervin, J. Chem. Phys. 112, 1713 (2000).
- [26] J.B. Griffin, P.B. Armentrout, J. Chem. Phys. 108, 8062 (1998).
- [27] I. Rabin, C. Jackschath, W. Schulze, Z. Phys. D19, 153 (1991).
- [28] K.J. Taylor, C.L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. 96, 3319 (1992).

Résumé

Ce travail porte sur une étude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats de molybdène dopés par un seul atome de soufre Mo_nS ($n=2,10$) ainsi que les agrégats $\text{Ag}_n\text{S}_m^{0/-}$ ($n=1,4$ et $m=1,4$) à l'état neutre et anionique. Les calculs ont été effectués avec le code VASP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique et les ondes planes. Les interactions d'échange et de corrélation sont traitées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé. Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales des agrégats du molybdène pur, ensuite nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats dopés de (Mo_nS) . Nous avons montré que l'adsorption d'un seul atome de soufre peut donner lieu à des modifications notables de la structure de Mo_n pur, ainsi que les propriétés physico-chimiques. Pour les agrégats $\text{Ag}_n\text{S}_m^{0/-}$ ($n=1,4$ et $m=1,4$) nous avons constaté que les atomes de soufre préfèrent être adsorbés sur des sites où ils établissent 2 ou 3 liaisons avec l'argent. L'ajout successif de soufre crée des structures compactes avec des propriétés physico-chimiques différentes.

Abstract

Structural and electronic properties of pure molybdenum Mo_n and molybdenum-sulfide Mo_nS ($n=1-10$) clusters were investigated in the framework of the density functional theory within the generalized gradient approximation to exchange and correlation with the aim of addressing how doping with a single S atom affects the geometries, magnetic properties and reactivity of pure molybdenum clusters. These clusters exhibit a less marked tendency to dimerization than their isoelectronic Cr counterparts despite sharing their half-filled valence shell configuration. Doping with a single S impurity is enough to change the structure of the host molybdenum cluster to a large extent, as well as to modify the bonding pattern, the magnetic state and the magnetic moments distribution in the Mo host. Vertical ionization potentials and electron affinities are calculated to determine global reactivity indicators like the electronegativity and the chemical hardness. The results are discussed in terms of the thermodynamical and relative stabilities, charge transfer effects and spin-polarized densities of electronic states. The nature of the bonding in $\text{Ag}_n\text{S}_m^{0/-}$ clusters, has been analyzed to understand its effect on the electronic shell structure of silver clusters. First-principles investigations reveal that the sulfur atoms prefer 2 or 3 coordinate site around a silver core, and that the addition of sulfur makes the planar structures compact.

