

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES



DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique

Spécialité : Nanophysique

Présenté par :

Nadia HADEF

Thème

*Etude des propriétés anticorrosives de nanoparticules
ZnMg par des indicateurs structuraux et électroniques*

Devant le jury d'examen composé de :

ZIANE	Abdelhamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
MEGCHICHE	El Hocine	Professeur	U.M.M.T.O.	Examinateur
LOUNIS	Amel	Maître de Conférences B	U.M.M.T.O.	Examinatrice
MESSAOUDI	Omar	Maître de Conférences B	U.M.M.T.O.	Examinateur
CHEBALLAH	Yamina	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O.	Rapporteur

Soutenu publiquement le : 11/07/2023

*Je dédie ce travail
à mes parents
à ma soeur
à mes deux frères*

Nadia HADEF

Remerciements

Ce travail est réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers ma promotrice Yamina CHEBALLAH, qui était un pilier incontournable tout au long de la réalisation de ce travail. Ses conseils avisés et son orientation ont été précieux pour la réussite de ce projet. J'ai eu la chance et le privilège de travailler sous sa direction. Je ne saurais jamais assez la remercier pour son soutien constant et son engagement à mes côtés. Je lui adresse mes plus sincères remerciements.

Je remercie Monsieur Abdelaziz MEZEGHRANE, le directeur du LPCQ, pour avoir mis à notre disposition les moyens et les conditions nécessaires afin mener à bien ce travail.

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

Je remercie le Professeur El Hocine MEGCHICHE et les Maîtres de Conférences Amel LOUNIS et Omar MESSAOUDI de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds, envers ma famille. A mes chers parents, je vous suis infiniment reconnaissante pour tout l'amour, le soutien et les sacrifices que vous avez faits pour moi. Votre présence constante et votre confiance ont été une source d'inspiration inestimable tout au long de mon parcours académique. A ma sœur bien-aimée et à mes deux frères, je vous suis reconnaissante pour les liens forts que nous partageons et pour votre soutien inconditionnel. Votre présence a rendu mon cheminement encore plus significatif et joyeux.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers ma famille élargie, et plus particulièrement envers Katia, Dalila, Ali, Agnes et Sarah, votre amitié et votre soutien constant ont été des sources d'encouragement et de motivation pour moi.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Introduction générale	1
1 Méthode de calcul	3
1.1 Introduction	3
1.2 Equation de Schrödinger	3
1.3 Approximations fondamentales	4
1.3.1 Approximation de Born-Openheimer	4
1.3.2 Approximation de Hartree et Hartree-Fock	4
1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	5
1.4.1 Approximation de la densité locale	5
1.4.2 Approximation du gradient généralisé	6
1.5 Ondes planes et pseudopotentiels	6
1.5.1 Bases d'ondes planes	6
1.5.2 Pseudopotentiels	7
1.6 Code de calcul VASP	8
1.7 Conclusion	8
2 Propriétés anticorrosives des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$)	9
2.1 Introduction	9
2.2 Etude préliminaire	9
2.3 Propriétés structurales	11
2.3.1 Agrégats purs Mg_x , ($x = 2 - 7$)	11
2.3.2 Agrégats binaires $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$)	15
2.4 Propriétés électroniques	17
2.4.1 Energie de liaison par atome	17
2.4.2 Energie de fragmentation	18
2.4.3 Affinité électronique (EA) : AEA, VDE et VAE	19
2.4.4 Potentiel d'ionisation (IP) : AIP et VIP	20
2.4.5 Réactivité chimique	22
2.5 Adsorption de l'oxygène	22
2.5.1 Agrégats Mg_xO , ($x = 2 - 7$)	23
2.5.2 Agrégats $ZnMg_xO$, ($x = 1 - 7$)	23
2.5.3 Energie d'adsorption de l'oxygène	24
2.6 Conclusion	26

Conclusion générale	27
Annexe : Isomères des agrégats étudiés	29
Bibliographie	33

Table des figures

2.1	<i>Variation de l'énergie totale en fonction de la dimension de la super-cellule des dimères Mg_2 et $ZnMg$.</i>	10
2.2	<i>Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes des dimères Mg_2 et $ZnMg$.</i>	10
2.3	<i>Structures géométriques des agrégats $Mg_x^{0/-/+}$, ($x = 2 - 4$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).</i>	12
2.4	<i>Structures géométriques des agrégats $Mg_x^{0/-/+}$, ($x = 5 - 7$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).</i>	14
2.5	<i>Structures géométriques des agrégats $ZnMg_x^{0/-/+}$, ($x = 2-5$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).</i>	16
2.6	<i>Structures géométriques des agrégats $ZnMg_x^{-/+}$, ($x = 6 - 7$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).</i>	17
2.7	<i>Variation de l'énergie de liaison par atome des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$).</i>	18
2.8	<i>Energie de fragmentation des atomes de zinc et de magnésium des agrégats $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$).</i>	19
2.9	<i>(a) Affinité électronique adiabatique (AEA) des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2-7$). (b) Energie de détachement verticale (VDE).</i>	21
2.10	<i>(a) Affinité électronique (EA) des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2-7$). (b) Potentiel d'ionisation (IP).</i>	21
2.11	<i>Electronégativité (χ) des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$).</i>	22
2.12	<i>Structures géométriques des agrégats Mg_xO, ($x = 2 - 7$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).</i>	23
2.13	<i>Structures géométriques des agrégats $ZnMg_xO$, ($x = 1 - 7$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).</i>	24
2.14	<i>Energie d'adorption de l'oxygène par les agrégats Mg_xO et $ZnMg_xO$, ($x = 2 - 7$).</i>	25
A.1	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères des agrégats Mg_x, ($x = 4 - 7$).</i>	29
A.2	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères des agrégats $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$).</i>	30
A.3	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères des agrégats Mg_xO, ($x = 2 - 7$).</i>	31
A.4	<i>Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères des agrégats $ZnMg_xO$, ($x = 1 - 7$).</i>	32

Liste des tableaux

2.1	<i>Longueurs de liaisons (d) et fréquence de vibration (ω) du dimère Mg_2. Pour comparaison, les résultats expérimentaux (Rés. Exp.) et théoriques (Rés. The.) disponibles sont également notés.</i>	13
-----	--	----

Introduction générale

L'étude des agrégats est un domaine de recherche intéressant et multidisciplinaire. Les agrégats sont des ensembles stables d'atomes présentant des propriétés différentes de l'état massif. La plupart des propriétés structurales et électroniques dépendent de la taille du cluster. Une des questions intéressantes liées à la croissance de ces derniers, est de comprendre comment ils évoluent en fonction du nombre d'atomes, en termes de forme et de symétrie. Plusieurs études, à la fois expérimentale et théorique, ont été faites dans ce sens. Toutefois, il existe encore des possibilités d'approfondir notre compréhension des variations observées, à travers une gamme étendue de tailles, ce qui représente un domaine de recherche prometteur pour l'avenir.

Des méthodes théoriques, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité, sont utilisées pour prédire et caractériser les structures des petits agrégats et des nanoparticules, ce qui permet d'explorer et d'identifier les structures les plus stables. Il convient de noter que la caractérisation structurale des agrégats et des nanoparticules peut également être réalisée expérimentalement, à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie de masse, la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie infrarouge, ...etc. Ces techniques permettent d'obtenir des informations sur la taille, la forme et la structure des agrégats à l'échelle atomique.

Le magnésium et le zinc sont des éléments métalliques utilisés dans divers secteurs industriels. Le magnésium trouve des applications dans un large éventail de domaines, tels que l'industrie automobile¹, l'industrie électronique², le domaine médical³, ...etc, grâce à ses avantages tels que la réduction de poids, la conductivité thermique et la biocompatibilité⁴. Le zinc, quant à lui, est principalement utilisé dans la galvanisation pour protéger les matériaux métalliques de la corrosion.

La corrosion est un phénomène naturel qui entraîne une détérioration des métaux exposés à des environnements corrosifs. Elle peut prendre différentes formes, telles que la corrosion uniforme, galvanique, par piqûres, cavernreuse, sous contrainte, intergranulaire et sélective. Chaque type présente ses propres caractéristiques et des modes de détérioration spécifiques. Pour lutter contre la corrosion, différentes méthodes sont employées. Les revêtements protecteurs, tels que

1. L'utilisation d'alliages de magnésium pour fabriquer des pièces automobiles peut réduire considérablement le poids de la voiture, la consommation de carburant, les émissions d'échappement, améliorer l'intégration des pièces et augmenter la flexibilité de la conception de la voiture.

2. Les produits électriques constitués de composants en alliage de magnésium comprennent les appareils photo, les caméscopes, les appareils photo numériques, les ordinateurs portables, les téléphones mobiles, les téléviseurs, les écrans plasma et les disques durs.

3. Les alliages Mg-Ca sont biocompatibles et biodégradables largement utilisés pour des applications biomédicales comme prothèses bio-résorbables (Une prothèse est un dispositif artificiel destiné à remplacer un membre, un organe ou une articulation. Bio-résorbables : qui peut se résorber de manière naturelle).

4. En science des matériaux, la biocompatibilité désigne la capacité des matériaux à ne pas interférer, ne pas dégrader, le milieu biologique dans lequel ils sont utilisés.

la peinture et les vernis, qui créent une barrière physique entre le matériau et l'environnement corrosif. La galvanisation, qui consiste à appliquer une couche de zinc, est une autre méthode couramment utilisée pour fournir une protection sacrificielle. Certains matériaux, tels que les aciers inoxydables, sont naturellement résistants à la corrosion grâce à leur composition chimique. La protection cathodique, qui utilise un courant électrique pour déplacer la corrosion vers une zone sacrifiée, est une autre approche utilisée. Le contrôle de l'environnement, tel que la régulation de l'humidité et de la température, peut également aider à réduire la corrosion.

Les nanoalliages mixtes ZnMg ont eu une attention considérable ces dernières années, vue leurs propriétés anticorrosives très intéressantes. Différentes études de recherche, menées par Álvarez-Zapatero, Lebon, Prosek ainsi que Hosking et *al.* ont été réalisées pour comprendre les propriétés anticorrosives de ces nanoalliages et développer des revêtements plus efficaces. Ces études visaient les mécanismes de corrosion, identifiaient les structures atomiques stables, évaluaient la réactivité à l'échelle nanométrique, examinaient la chimie des produits de corrosion et évaluaient la résistance à la corrosion des revêtements ZnMg. Grâce à ces travaux de recherche, une meilleure compréhension de la corrosion dans les nanoalliages ZnMg a été obtenue, ce qui a ouvert la voie au développement de revêtements anticorrosifs plus performants pour diverses applications industrielles. En utilisant ces revêtements, il est possible de prolonger la durée de vie des matériaux métalliques dans des secteurs tels que l'automobile, l'aérospatiale, les structures marines, l'électronique et les constructions, tout en offrant des avantages supplémentaires tels qu'une meilleure résistance mécanique et une facilité d'application. L'objectif ultime de ces études était d'améliorer la durabilité et les performances des matériaux métalliques en minimisant les effets dégradantes de la corrosion.

Dans ce contexte, nous avons effectué une étude théorique des propriétés anticorrosives de petits agrégats Mg et ZnMg, en utilisant des indicateurs structuraux et électroniques. Les calculs sont fait à l'aide du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il utilise des bases de fonctions d'ondes planes pour la description des électrons de valence et des pseudopotentiels de type PAW (Projector Augmented Wave). Les problèmes d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans l'approximation du gradient généralisé, en utilisant la fonctionnelle de Perdew, Burk et Ernzerhof. Notre travail s'inscrit dans le cadre du thème de recherche développé au sein de l'équipe numéro 5 du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-ouzou, intitulé : « Etude des propriétés électroniques, optiques et structurales des matériaux artificiels nanostructurés d'intérêt technologique ».

Nous présentons, dans le premier chapitre de ce manuscrit, un aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de densité telle qu'elle est implémentée dans le code VASP. Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des principaux résultats obtenus et discussions. Nous commençons par examiner la réactivité chimique des agrégats purs Mg et binaires ZnMg en analysant leurs propriétés structurales et électroniques. Ensuite, nous étudions leur réactivité avec le milieu extérieur par l'interaction avec l'oxygène. Dans la conclusion, nous reprenons les points importants de l'étude et nous terminons par les perspectives que ce travail de recherche a offert.

Chapitre 1

Méthode de calcul

1.1 Introduction

La compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux repose essentiellement sur la connaissance de leur structure électronique. Cependant, cette connaissance est difficile à obtenir car elle nécessite la résolution du problème complexe des interactions entre de nombreux noyaux et électrons, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger impossible. Pour résoudre ce problème, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) a été introduite par Hohenberg, Kohn et Sham durant les années 1964-1965. Elle permet de réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Selon la DFT, les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur sont des fonctionnelles de la densité électronique. Dans la majorité des cas elle donne des résultats satisfaisants, de plus, elle est utile pour la comparaison avec l'expérience ainsi que pour la prédiction de nouvelles propriétés.

Afin d'effectuer notre travail, nous avons utilisé le code de calcul VASP développé en 1991 à l'institut de physique théorique de Vienne. Ce code est basé sur la DFT qui repose sur des approximations fondamentales. Nous présenterons, dans ce qui suit, les points clés de ces approximations.

1.2 Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, la description d'un système d'électrons et de noyaux est donnée par l'équation de Schrödinger indépendante du temps, dont la solution est la fonction d'onde ψ :

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

où H est l'hamiltonien du système et E l'énergie totale. Pour un système de N particules, l'hamiltonien s'écrit comme suit :

$$H = T_N + T_e + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \tag{1.2}$$

où :

- T_N : opérateur énergie cinétique des noyaux.
- T_e : opérateur énergie cinétique des électrons.
- V_{e-e} : interaction répulsive entre électrons.
- V_{e-N} : interaction attractive électrons-noyaux.
- V_{N-N} : interaction répulsive entre noyaux.

En raison de la complexité du système d'électrons et de noyaux, l'équation de Schrödinger qui décrit son comportement ne peut pas être résolue de manière analytique et précise. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser des approximations pour simplifier les calculs.

1.3 Approximations fondamentales

1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer [1] consiste à négliger le mouvement des noyaux devant le mouvement des électrons. De ce fait, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme nulle et l'énergie potentielle des noyaux-noyaux est constante. L'hamiltonien du système peut s'écrire alors comme suit :

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

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

$$\left[-\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right] \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (1.4)$$

avec \vec{r}_i et \vec{R}_a sont les positions de l'électron et du noyau, N_e et N_n sont les nombres d'électrons et de noyaux.

Même avec cette approximation, la présence du terme bi-électronique, associé à l'interaction électron-électron, rend la résolution analytique de cette équation impossible. Les approximations mises en place pour remédier à ce problème seront données dans les prochains paragraphes.

1.3.2 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe. La difficulté de décrire les électrons en interaction nous conduit à utiliser des approximations. On se place en général dans une hypothèse de champ moyen : chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. On peut donc chercher la fonction d'onde totale comme un produit de fonctions d'ondes d'une particule. En 1928, Hartree a proposé une méthode [2] de telle sorte que la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit de N fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.5)$$

Vladimir Fock [3] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli [4] pour résoudre le problème de la fonction d'onde antisymétrique, qui avait été négligé par Hartree. Pour ce faire, Fock a écrit la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater [5], construit à partir des orbitales moléculaires décrivant le comportement individuel des électrons. L'approximation de Hartree-Fock ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Par la suite, plusieurs approches ont été développées afin de permettre d'approximer efficacement l'équation de Schrödinger électronique et rendre les calculs accessibles. C'est notamment le cas de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT est une méthode de calcul quantique qui repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [6] en 1964 :

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

En 1965 Kohn et Sham [7] ont proposé de considérer, un système auxiliaire d'électrons sans interaction et de remplacer le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r}_i)$ par un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r}_i)$. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.6)$$

avec

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (1.7)$$

Le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour un électron dans un champ effectif, qui est la somme des potentiels extérieurs $V_{ext}(\vec{r})$, du potentiel de Hartree $V_H(\vec{r})$ et du potentiel d'échange et de corrélation des électrons $V_{xc}(\vec{r})$. Cependant, le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ est complexe et difficile à déterminer exactement, nécessitant l'utilisation d'approximations pour simplifier sa forme.

1.4.1 Approximation de la densité locale

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

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.8)$$

où ε_{xc} est la contribution de l'énergie dans un gaz d'électron homogène. Elle peut être considérée comme la somme de la contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (1.9)$$

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

1.4.2 Approximation du gradient généralisé

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (1.10)$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation par électron ε_{xc} , dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme, varie considérablement par rapport à la fonctionnelle utilisée. Pour optimiser la forme de la partie corrélation, des données expérimentales peuvent également être utilisées. Parmi les fonctionnelles les plus connues, on peut citer la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [8], que nous avons adopté pour effectuer nos calculs.

1.5 Ondes planes et pseudopotentiels

1.5.1 Bases d'ondes planes

Dans le cadre d'un calcul de structure électronique, il est nécessaire de sélectionner une base de fonctions pour représenter les fonctions d'ondes électroniques. Les ondes planes sont un choix courant en raison de leur simplicité. Elles sont décrites par une fonction d'onde électronique qui est le produit d'une fonction périodique et d'un terme de phase. La fonction périodique $\zeta_{kn}(\vec{r})$ a la même période que le cristal et le terme de phase $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ décrit la propagation de l'onde avec un vecteur d'onde \vec{k} :

$$\psi_{kn}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \zeta_{kn}(\vec{r}) \quad (1.11)$$

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

$$\zeta_{kn}(\vec{r}) = \sum_G c_{kn} \vec{G} e^{i(\vec{G}\vec{r})} \quad (1.12)$$

où c_{kn} , k et \vec{G} sont les coefficients de Fourier, le vecteur d'onde de la zone de Brillouin et le vecteur du réseau réciproque, respectivement. Chaque fonction d'onde électronique ψ_{kn} s'écrira alors comme suit :

$$\psi_{kn}(\vec{r}) = \sum_G c_{kn} \vec{G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (1.13)$$

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

$$\frac{1}{2}|k + G|^2 < E_{cut} \quad (1.14)$$

Dans ces conditions, les fonctions d'ondes sont calculées en un nombre fini de points k de la zone de Brillouin et les fonctions d'ondes sont développées sur une base finie d'onde planes.

1.5.2 Pseudopotentiels

Dans la plupart des cas, seuls les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons chimiques, tandis que les électrons de cœur et les noyaux peuvent être considérés comme des ions rigides dans une approximation connue sous le nom de "cœur gelé" [9]. Afin de prendre en compte cette approximation dans les équations de Kohn-Sham, les pseudopotentiels sont utilisés pour remplacer le potentiel effectif pour chaque élément chimique. Il existe différents formalismes pour implémenter les pseudopotentiels, tels que le formalisme "norme conservée" classique et le formalisme PAW (Projector-Augmented Wave) qui combine plusieurs avancées théoriques.

1.5.2.1 Formalisme "norme conservée"

L'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est une avancée majeure dans le traitement efficace des électrons de cœur. Cette méthode est développée par Hamann, Schlüter et Chiang durant les années 70 [10]. La norme qui est conservée est la charge à l'intérieur du rayon de coupure r_c (une sphère de rayon r_c centrée sur l'atome délimite la région de cœur). L'objectif est d'assurer un potentiel diffuseur équivalent au calcul "tout électron" en garantissant que la charge à l'intérieur de r_c soit la même pour les fonctions d'onde "tout électron" et les fonctions d'onde "pseudopotentialisées".

Les pseudopotentiels ne conservant pas cette norme sont dits ultra-doux (ultra-soft). La première générations de pseudopotentiels ultra-doux a été proposé par Vanderbilt [11], ils sont notés USPP et utilisent des fonctions d'ondes beaucoup plus douce, donc moins d'ondes planes pour des calculs de même précision que ceux à norme conservée.

1.5.2.2 Formalisme PAW

La méthode PAW proposée par E. Peter Blöchl en 1994 [12], est basée sur la transformation des fonctions d'onde des électrons de valence en des fonctions lissées. Elle consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre utilise un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle où la densité électronique totale est faible, donc quelques ondes planes suffiront pour décrire les états de valence de manière satisfaisante.

La fonction d'onde des états de cœur, dans l'approche PAW, est exprimée comme suit :

$$|\psi_c\rangle = |\psi_c^{PS}\rangle + |\varphi_c\rangle - |\varphi_c^{PS}\rangle \quad (1.15)$$

où $|\psi_c^{PS}\rangle$, $|\varphi_c\rangle$ et $|\varphi_c^{PS}\rangle$ sont, respectivement, la pseudo-fonction d'onde de cœur, la fonction d'onde tous-électrons du potentiel du cœur et la pseudo-fonction d'onde partielle des états de cœur.

Cette méthode est implémentée dans le code VASP, incluant une base de pseudopotentiels de type PAW pour chaque élément.

1.6 Code de calcul VASP

La méthode de calcul implémentée dans VASP repose sur la DFT, où la fonctionnelle d'échange et de corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques [13]. Cette fonctionnelle est paramétrisée selon la méthode de Perdew et Zunger [14]. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques, ce qui permet une mise en œuvre aisée avec des pseudopotentiels de Vanderbilt ou PAW. Dans VASP, les fonctions d'onde sont définies dans l'espace réciproque pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, mais sont évaluées numériquement avec une grille de points de taille finie, générée automatiquement selon la méthode de Monkhorst et Pack [15].

Le calcul itératif de l'état fondamental électronique dans VASP se décompose en deux étapes distinctes. Tout d'abord, l'hamiltonien de Kohn-Sham est diagonalisé à l'aide d'algorithmes de minimisation par gradient conjugué, tels que l'algorithme de type Davidson [16]. Ensuite, la densité de charge est déterminée de manière à minimiser l'énergie de Kohn-Sham. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont calculées à l'aide du théorème de Hellman-Feynman [17], puis utilisées pour optimiser la géométrie du système via une méthode de minimisation classique telle que les algorithmes quasi-Newton-Raphson [18] ou les gradients conjugués [19].

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit la méthode de calcul utilisée pour effectuer notre travail, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code VASP. Afin de rendre cette méthode pratique, il est nécessaire d'introduire plusieurs approximations, dont certaines peuvent être contrôlées pendant les calculs, telles que le choix du type de pseudopotentiel, la taille de la super-cellule (boîte élémentaire), ainsi que la taille de la base des fonctions d'ondes (énergie de coupure). Nous aborderons la paramétrisation de ces approximations dans le prochain chapitre.

Chapitre 2

Propriétés anticorrosives des agrégats Mg_x et ZnMg_x , ($x = 2 - 7$)

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude de la stabilité structurale des agrégats purs Mg et binaires ZnMg pour différentes tailles. Par la suite, nous allons étudier leurs propriétés réactives à travers un certain nombre de propriétés électroniques. A la fin, nous étudierons leur réactivité avec le milieu extérieur par l'interaction avec l'oxygène. Au départ, nous effectuerons des tests de calculs préliminaires sur des propriétés connues du dimère Mg_2 . Une comparaison de nos résultats avec des données expérimentales et théoriques disponibles sera faite.

2.2 Etude préliminaire

Nous avons entamé notre étude par le choix des principaux paramètres de simulation utilisés pour effectuer notre travail.

Le premier test concerne le type de pseudopotentiel. Pour cela, nous avons optimisé la longueur de liaison du dimère Mg_2 , en utilisant les différents types de pseudopotentiels du code VASP : PAW, GGA, PAW-PBE et PAW-GGA. Nos résultats montrent que la distance interatomique trouvée (3.508 Å), en utilisant le pseudopotentiel PAW-PBE, est plus proche du résultat expérimental, qui est de 3.891 Å [20]. L'erreur relative est de 9.8 %. Suite à ce résultat, nous avons choisi le pseudopotentiel PAW-PBE pour effectuer nos calculs. Des études antérieures montrent que la fonctionnelle PBE fournit des résultats satisfaisants concernant les propriétés structurales, énergétiques et élastiques des oxydes de zinc et de magnésium [21, 22].

Le deuxième test est l'optimisation de la super-cellule. C'est une boîte cubique qui devrait être suffisamment grande pour minimiser les interactions entre les agrégats et leurs images dans les boîtes voisines. La figure 2.1 illustre l'évolution de l'énergie totale des dimères Mg_2 et ZnMg en fonction de la dimension de la super-cellule. Nous constatons qu'une boîte de côté 25 Å est mieux appropriée pour effectuer nos calculs.

Le troisième test consiste à choisir la taille de la base des fonctions d'ondes, en optimisant l'énergie de coupure. Sachant que le choix de cette dernière est important pour la précision et le temps de calcul. Afin de déterminer la meilleure énergie de coupure, nous avons représenté l'évolution de l'énergie totale des dimères Mg_2 et $ZnMg$ en fonction de l'énergie de coupure. La figure 2.2 montre qu'une énergie de 550 eV est largement suffisante pour obtenir la convergence de nos calculs.

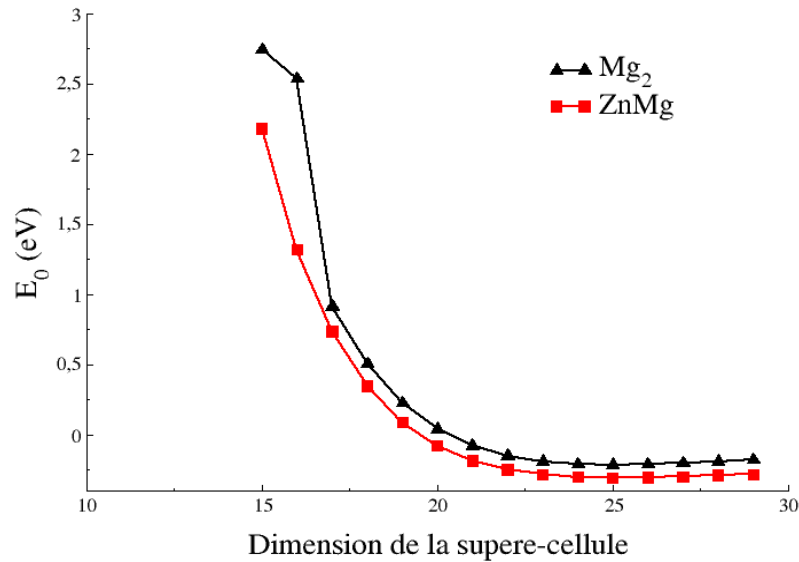


FIGURE 2.1 – Variation de l'énergie totale en fonction de la dimension de la super-cellule des dimères Mg_2 et $ZnMg$.

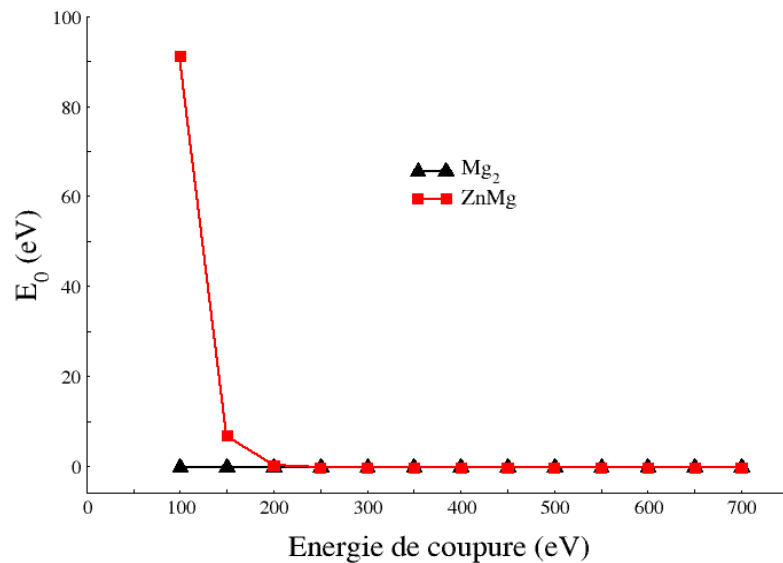


FIGURE 2.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes des dimères Mg_2 et $ZnMg$.

Nous avons effectué des calculs au seul point Γ de la zone de Brillouin. Le critère de convergence sur l'énergie totale est fixé à 10^{-6} eV et sur les forces inter-atomiques à 10^{-3} eV/Å.

Dans ce qui suit, nous étudierons différents types d'agrégats : Mg_x , ZnMg_x , Mg_xO et ZnMg_xO , ($x = 2 - 7$). Les pseudopotentiels utilisés correspondent aux configurations de valence suivantes : $3s^2$ pour le magnésium, $3d^{10}4p^2$ pour le zinc et $2s^22p^4$ pour l'oxygène.

En choisissant différentes configurations initiales et en relaxant le système, nous obtiendrons les structures de plus basses énergies.

Les propriétés physico-chimiques des agrégats sont étroitement liées à la distribution géométrique des atomes, dans laquelle est répartie la densité électronique. Ce qui rend la détermination des structures à l'état d'équilibre primordiale pour l'étude des agrégats.

2.3 Propriétés structurales

Nous nous sommes intéressés, dans ce paragraphe, à l'étude des propriétés structurales des agrégats purs Mg_x et binaires ZnMg_x , ($x = 2 - 7$). Nous avons présenté les structures les plus stables de chaque agrégat aux états neutre et chargés (anion et cation). Les structures sont repérées par un moment magnétique, un groupe ponctuel de symétrie et des longueurs de liaison évaluées en utilisant le logiciel *Xcrysden*.

Les géométries de départ des agrégats purs Mg sont obtenues à partir de la littérature ou construites intuitivement et relaxées dans les conditions citées dans le paragraphe précédent.

Nous tenons à noter que les structures de départ sont relaxées sans fixation du spin total. Les structures obtenues sont ensuite injectées comme solutions de départ, avec différents états de spin possibles. Il est aussi important de noter qu'afin de trouver les structures des états chargés, anionique et cationique, nous avons tenu compte des corrections dipolaires pour le calcul des énergies correspondantes.

Les agrégats de magnésium ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales [20, 23, 24] et théoriques [25–34]. Un très bon accord avec les résultats théoriques antérieurs a été noté, concernant les propriétés structurales des agrégats de magnésium purs. Nous verrons dans la prochaine section, qu'un très bon accord a été également noté lors de la comparaison de nos résultats, de quelques propriétés électroniques, avec les données expérimentales disponibles.

2.3.1 Agrégats purs Mg_x , ($x = 2 - 7$)

Nous avons porté les structures optimisées des clusters Mg_x , pour x allant de 2 à 7 sur les figures 2.3 et 2.4. Les premiers isomères de quelques agrégats purs sont portés dans la figure A.1 dans l'annexe.

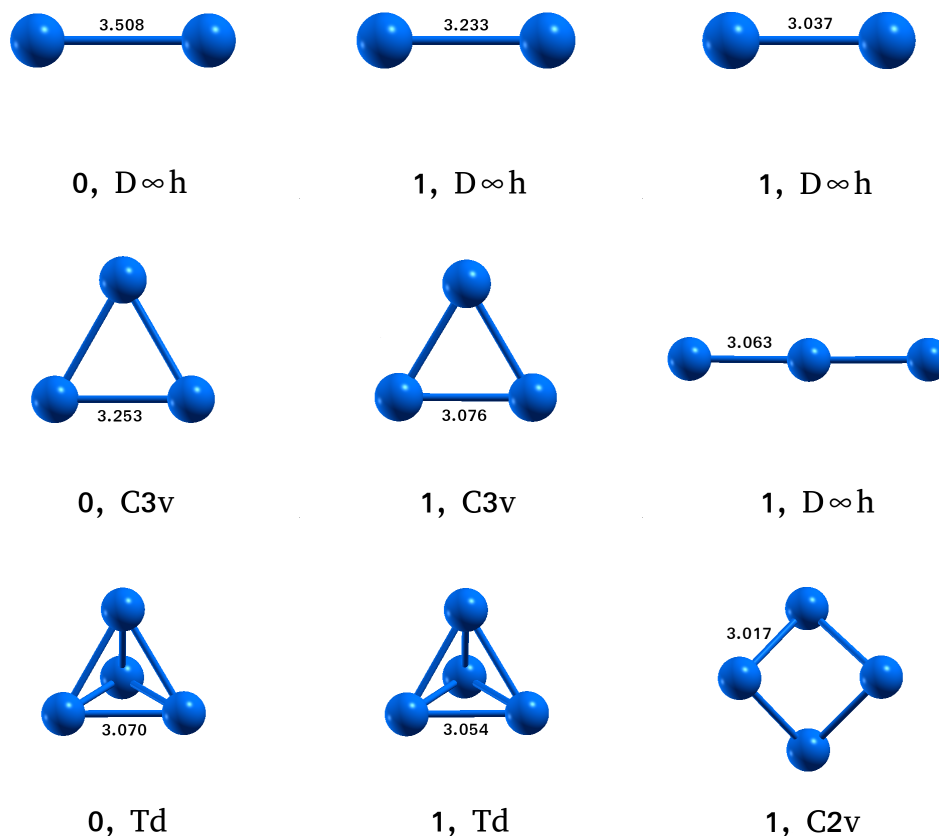


FIGURE 2.3 – Structures géométriques des agrégats $Mg_x^{0/-/+}$, ($x = 2 - 4$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).

$Mg_2^{0/-/+}$: Mg_2 est un système caractérisé par une très faible liaison de type Van der Waals¹, qui ne peut pas être traitée par la théorie de Hartree-Fock ou d'autres méthodes théoriques, alors que les plus grands agrégats de magnésium sont caractérisés par des liaisons covalentes², distinguées par une augmentation du degré d'hybridation $s-p$ en fonction du nombre d'atomes dans la molécules [25]. Vu l'instabilité du dimère de Mg_2 , il y a très peu de résultats expérimentaux relatifs aux propriétés électroniques, contrairement aux nombreuses investigations théoriques, utilisant différentes méthodes de calculs. Nos résultats montrent que Mg_2 est plus stable dans une structure linéaire de symétrie $D_{\infty h}$, que ce soit pour l'état neutre que pour les états chargés.

1. Liaison de Van der Waals est un potentiel interatomique dû à une interaction électrique de faible intensité entre deux atomes ou molécules, ou entre une molécule et un cristal.

2. Une liaison covalente est une liaison chimique dans laquelle deux atomes se partagent deux électrons (un électron chacun ou deux électrons venant du même atome) d'une de leurs couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes.

Les résultats de nos calculs de la distance inter-atomique et de la fréquence de vibration du dimère Mg_2 sont sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux³, comme les résultats d'autres études théoriques⁴, sous-estimant ou sur-estimant les résultats expérimentaux (voir la table 2.1).

Mg_2	d (Å)	Erreur relative (%)	ω (cm^{-1})	Erreur relative (%)
Nos Rés.	3.508	9.842	51.10	0.04
Rés. Exp.	3.891 ^a		51.12 ^b	
Rés. The.	3.562 ^c	8.455	44.63 ^d	12.70
	3.958 ^d	1.722	45.40 ^e	13.15
	3.609 ^f	7.248		

^a Ref. [20], ^b Ref. [23], ^c Ref. [28], ^d Ref. [29], ^e Ref. [30], ^f Ref. [31].

TABLE 2.1 – Longueurs de liaisons (d) et fréquence de vibration (ω) du dimère Mg_2 . Pour comparaison, les résultats expérimentaux (Rés. Exp.) et théoriques (Rés. The.) disponibles sont également notés.

$\text{Mg}_3^{0/-/+}$: le trimère de magnésium adopte une structure sous la forme d'un triangle équilatéral, de symétrie C_{3v} . L'anion est de même forme que le neutre. La structure du cation est linéaire de symétrie $\text{D}_{\infty h}$.

$\text{Mg}_4^{0/-/+}$: les structures les plus stables des états neutre et anionique de l'agrégat Mg_4 sont sous la forme d'un tétraèdre régulier de symétrie T_d . Le cation, par contre, est sous la forme d'un losange de symétrie C_{2v} .

$\text{Mg}_5^{0/-/+}$: l'état fondamental de Mg_5 est une bipyramide triangulaire, ayant une face commune, de symétrie C_{3v} . Les états chargés ont la même forme que l'état neutre.

$\text{Mg}_6^{0/-/+}$: les agrégats neutre et anionique de Mg_6 sont sous la forme d'une bipyramide triangulaire ayant une arête commune, de symétrie C_{2v} . Quant au cation, c'est une tripyramide ayant des faces communes, de même symétrie que le neutre et l'anion.

$\text{Mg}_7^{0/-/+}$: une bi-pyramide pentagonale est la configuration atomique de plus basse énergie pour Mg_7 aux états neutre et anionique, présentant une symétrie D_{5h} . Le cation adopte une structure de symétrie de C_{2v} .

3. ^a Les données présentées proviennent d'une grande variété d'expériences : spectre électronique d'émission ou d'adsorption, études de résonance magnétique, spectres de résonance de spin électronique,...etc.

^b Technique utilisée : spectroscopie en phase gazeuse, c'est l'étude de molécules isolées, permet la détermination de leur propriétés intrinsèques.

4. ^c Méthode utilisée : calculs DFT en utilisant les fonctionnelles de corrélation de Perdew (BP'86 : Becke exchange and Perdew correlation).

^d Méthode utilisée : dynamique moléculaire.

^e Méthode utilisée : CASSCF/CASPT2 (complete-active-space multiconfiguration self-consistent-field/CAS multi-reference second-order perturbation theory).

^f Méthode utilisée : GAUSSIAN 98.

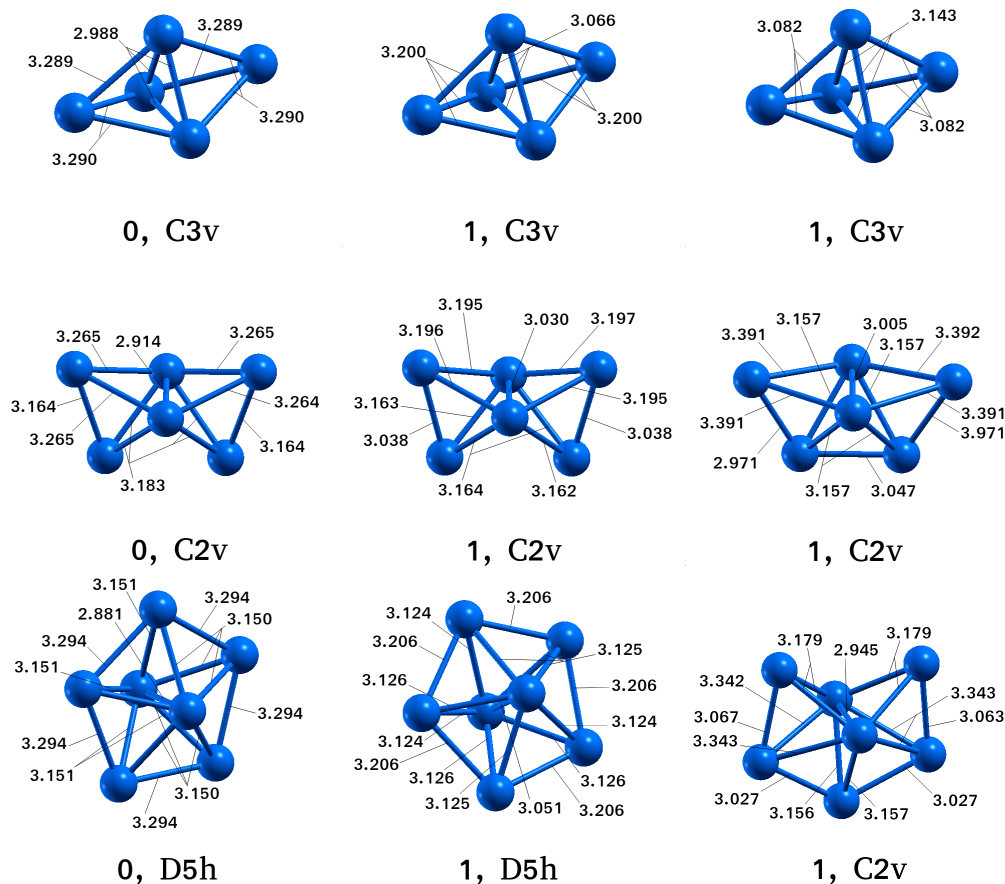


FIGURE 2.4 – Structures géométriques des agrégats $Mg_x^{0/-/+}$, ($x = 5 - 7$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).

Concernent le magnétisme des agrégats purs Mg, les états neutres sont non-magnétiques, par contre les états chargés présentent une polarisation de spin de $1 \mu_B$.

Les distances inter-atomiques Mg-Mg des états chargés ont été réduites à l'exception de l'agrégat Mg_6^+ pour lequel nous avons remarqué un élargissement des longueurs de liaisons, comparativement à l'état neutre. Le changement des distances interatomiques est dû au transfert de charge entre les atomes des clusters anioniques et cationiques.

Notre étude des propriétés structurales des agrégats de magnésium est en très bon accord avec les résultats des études théoriques antérieures, du point de vue géométries, symétries et propriétés magnétiques [26, 27, 31, 33, 34]. Ce qui donne plus de crédibilité aux résultats des agrégats ZnMg pour lesquels nous ne disposons pas de travaux antérieurs pour comparaison.

2.3.2 Agrégats binaires ZnMg_x , ($x = 2 - 7$)

Contrairement à la disponibilité des résultats expérimentaux et théoriques sur les agrégats de magnésium purs, pour une large gamme de taille [20, 23–34], à notre connaissance, il y a très peu de résultats sur l'étude des nanoalliages ZnMg [35–40]. En conséquence, notre travail s'inscrit dans le cadre de la prédiction des structures et des propriétés électroniques de petits agrégats ZnMg , qui devrait fournir des informations utiles pour de futures investigations expérimentales.

La recherche des structures de ce type d'agrégats est faite en plaçant l'atome Zn dans les différents sites d'adsorption possibles de l'agrégat pur Mg. Les structures sont relaxées en utilisant la même méthode et dans les mêmes conditions que celle des agrégats de magnésium pur. Les structures optimisées des agrégats binaires ZnMg_x , ($x = 2 - 7$), aux états neutre et chargés sont regroupées sur les figures 2.5 et 2.6. Les premiers isomères des agrégats neutres sont portés sur la figure A.2 dans l'annexe.

$\text{ZnMg}_2^{0/-/+}$: l'agrégat ZnMg_2 forme un triangle isocèle de symétrie C_{2v} , aux états neutre et anionique. Le cation a pris une forme linéaire de symétrie $C_{\infty v}$.

$\text{ZnMg}_3^{0/-/+}$: $\text{ZnMg}_3^{0/-}$ sont sous la forme d'un tétraèdre régulier de symétrie C_{3v} . Le cation quant à lui, est un losange de symétrie C_{2v} .

$\text{ZnMg}_4^{0/-/+}$: les trois états de ZnMg_4 forment des bipyramides triangulaires de symétrie C_{2v} .

$\text{ZnMg}_5^{0/-/+}$: la structure la plus stable de l'agrégat ZnMg_5 est formée par la fusion de deux tétraèdres sur une arête, de symétrie C_s . La même structure est adoptée par l'anion, mais celle-ci est de groupe ponctuel C_{2v} . Le cation est une bipyramide fusionnée de symétrie C_s .

$\text{ZnMg}_6^{0/-/+}$: la configuration atomique de ZnMg_6 est une bipyramide pentagonale, de symétrie C_5 . Les structures des états anionique et cationique sont de symétries C_s et C_{2v} , respectivement.

$\text{ZnMg}_7^{0/-/+}$: l'arrangement atomique de l'agrégat ZnMg_7 est similaire pour les états neutre et anionique. Une structure légèrement distordue forme l'état cationique. Les trois structures sont de symétrie C_s .

Les distances inter-atomiques Mg-Mg des états chargés ont été réduites à l'exception de l'agrégat Mg_3^+ pour lequel nous avons remarqué un élargissement des longueurs de liaisons, comparativement à l'état neutre. De même pour les distances inter-atomiques Zn-Mg, les agrégats ZnMg_3^+ et ZnMg_5^\pm ont fait exception. Cette variation des distances interatomiques est due à la nouvelle répartition des charges après l'ajout ou la soustraction d'un électron à l'agrégat neutre.

L'adsorption d'un atome de zinc n'a aucune influence sur le comportement magnétique des agrégats binaires. Nous avons noté l'absence du magnétisme dans les états neutres, quant aux états chargés ils sont polarisés en spin, présentant un moment magnétique de $1 \mu_B$.

L'atome Zn est adsorbé en position pontée, dans la plus part des cas étudiés, induisant des changements notables dans les structures des agrégats purs Mg.

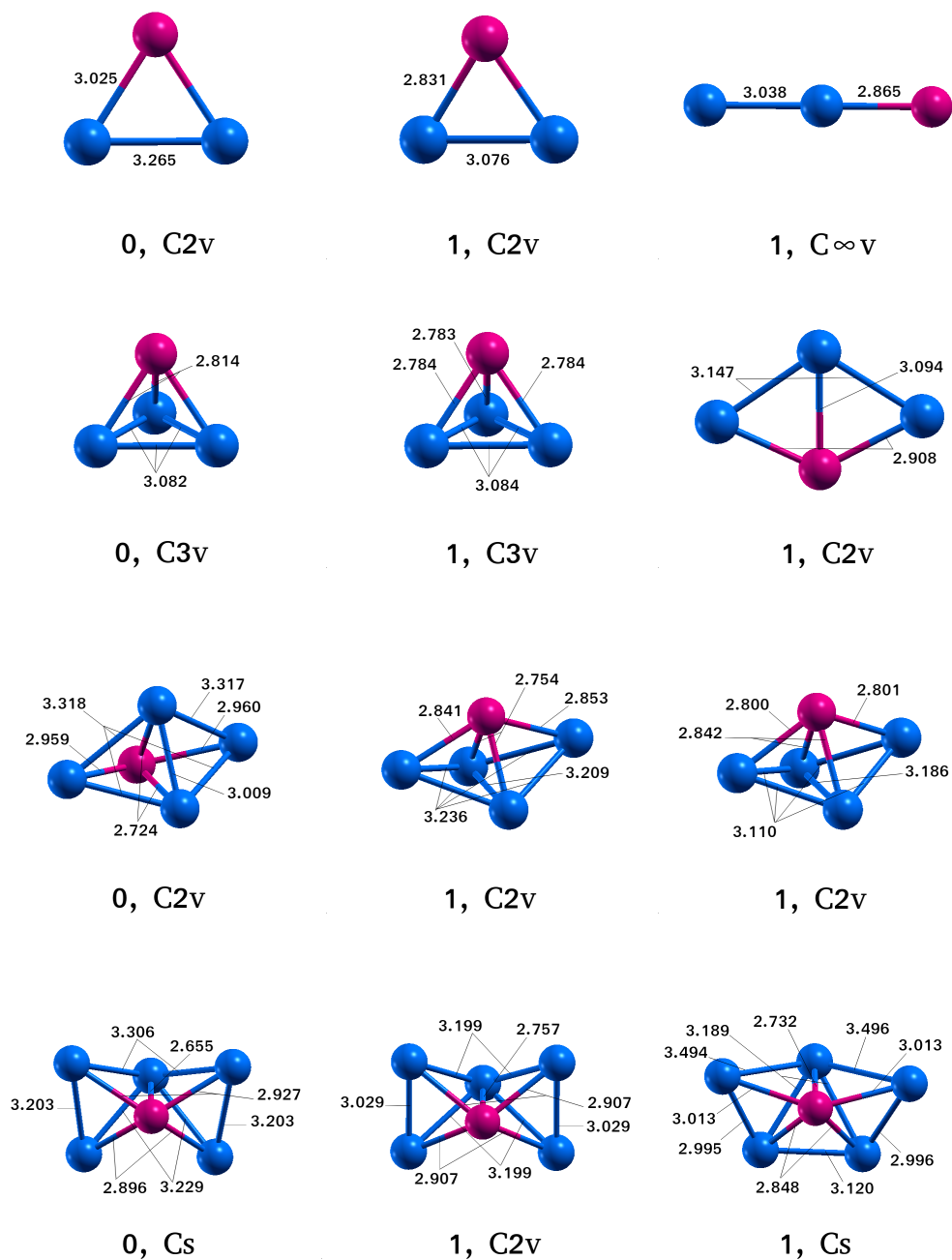


FIGURE 2.5 – Structures géométriques des agrégats $ZnMg_x^{0/-/+}$, ($x = 2 - 5$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).

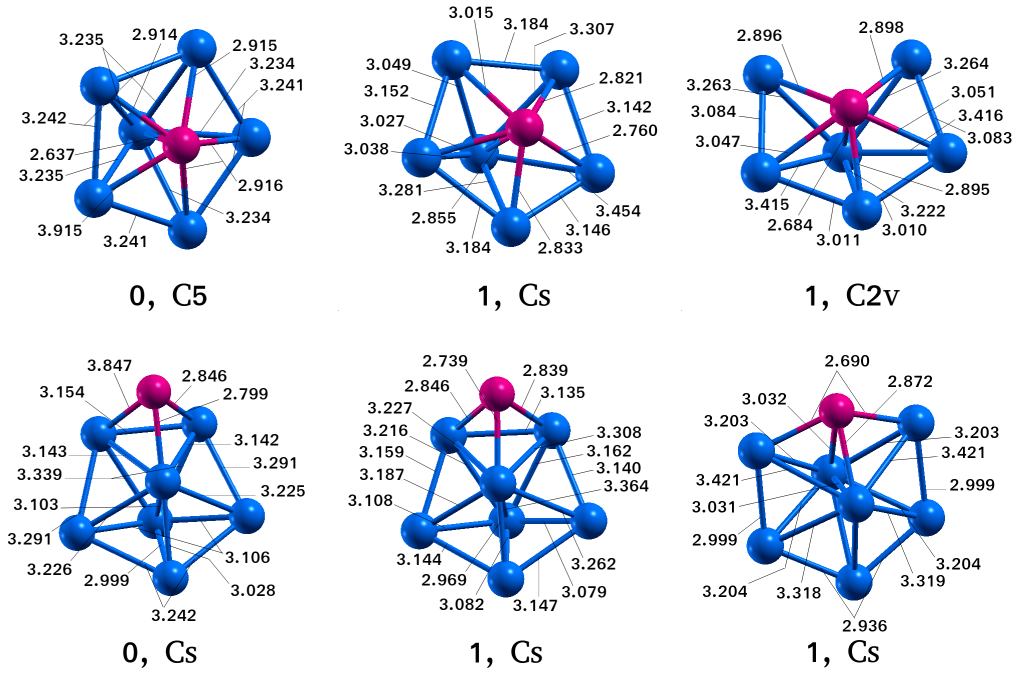


FIGURE 2.6 – Structures géométriques des agrégats $ZnMg_x^{-/+}$, ($x = 6 - 7$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).

2.4 Propriétés électroniques

L'étude des agrégats binaires permet de déterminer l'effet de l'adsorption de l'atome de zinc sur les agrégats de magnésium. Après avoir défini son effet sur les propriétés structurales, nous étudierons dans cette partie, son effet sur les propriétés électroniques à travers le calcul de l'énergie de liaison, de l'affinité électronique et du potentiel d'ionisation, sans perdre de vue que notre principal objectif est l'étude des propriétés réactives de ces agrégats.

2.4.1 Energie de liaison par atome

L'énergie de liaison BE (Binding Energy) est une propriété électronique importante, qui nous renseigne sur la stabilité des agrégats en fonction de leurs tailles. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour une dissociation complète du système. L'énergie de liaison par atome, des deux types d'agrégats étudiés, est donnée par :

$$BE(Mg_x) = \frac{x E(Mg) - E(Mg_x)}{x} \quad (2.1)$$

$$BE(ZnMg_x) = \frac{x E(Mg) + E(Zn) - E(ZnMg_x)}{x + 1} \quad (2.2)$$

où $E(Mg)$, $E(Zn)$, $E(Mg_x)$ et $E(ZnMg_x)$ sont l'énergie totale de l'atome de magnésium, de l'atome de zinc, de l'agrégat pur et de l'agrégat binaire, respectivement.

La figure 2.7 regroupe l'évolution de l'énergie de liaison par atome des agrégats purs et binaires. La comparaison des résultats des agrégats purs avec des données théoriques antérieures obtenues par Akola et *al.*⁵ [32], montre un très bon accord. Nous avons constaté une croissance de l'énergie de liaison en fonction de la taille et que l'énergie des agrégats dopés est plus élevée comparativement à celle des agrégats purs. Ce qui est évident car plus la molécule est grande plus les hybridations $s-p$, qui caractérisent les liaisons covalentes, seront plus élevées. Ce qui indique que plus le nombre d'atomes de l'agrégat est grand plus il devient indissociable et que l'adsorption d'un atome de zinc rend les agrégats binaires plus compactes.

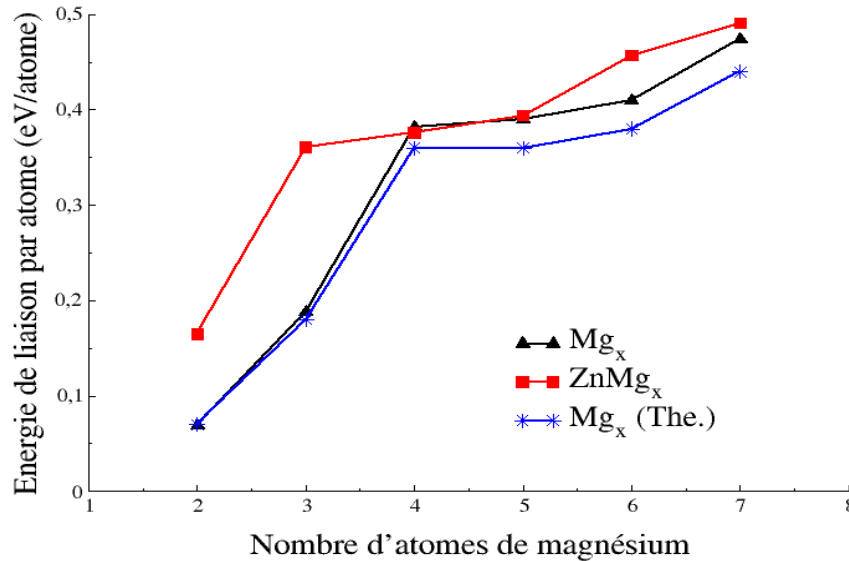


FIGURE 2.7 – Variation de l'énergie de liaison par atome des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$).

2.4.2 Energie de fragmentation

Nous avons calculé l'énergie de fragmentation en examinant deux canaux de dissociation atomiques dans les agrégats $ZnMg_x$. Ces canaux concernent l'extraction d'un atome de magnésium Δ_{Mg} , d'une part, et l'extraction d'un atome de zinc Δ_{Zn} , d'autre part. Ces énergies sont données par les expressions suivantes :

$$\Delta_{Zn} = E(Mg_x) + E(Zn) - E(ZnMg_x) \quad (2.3)$$

$$\Delta_{Mg} = E(ZnMg_{x-1}) + E(Mg) - E(ZnMg_x) \quad (2.4)$$

L'évolution de ces énergies pour les différentes tailles est illustrée par la figure 2.8. Nous remarquons que l'énergie d'extraction d'un atome Mg est supérieure à celle de l'atome Zn. Par conséquent, l'extraction d'un atome de magnésium d'un agrégat $ZnMg_x$ nécessite une énergie un peu plus élevée que celle nécessaire pour dissocier un atome de zinc le moins lié. Autrement dit, il est plus

5. Méthode utilisée : dynamique moléculaire.

facile d'extraire un atome de Zn qu'un atome Mg des agrégats binaires. Donc, la liaison Mg-Mg est plus forte que la liaison Zn-Mg. Nous remarquons aussi que les deux courbes présentent une même allure et deux pics à $x = 3$ et $x = 6$. Cela signifie que la dissociation des agrégats Mg_3 , $ZnMg_3$, Mg_6 et $ZnMg_6$ nécessite des énergies élevées, ce qui indique que ces derniers sont les plus compacts parmi les agrégats étudiés.

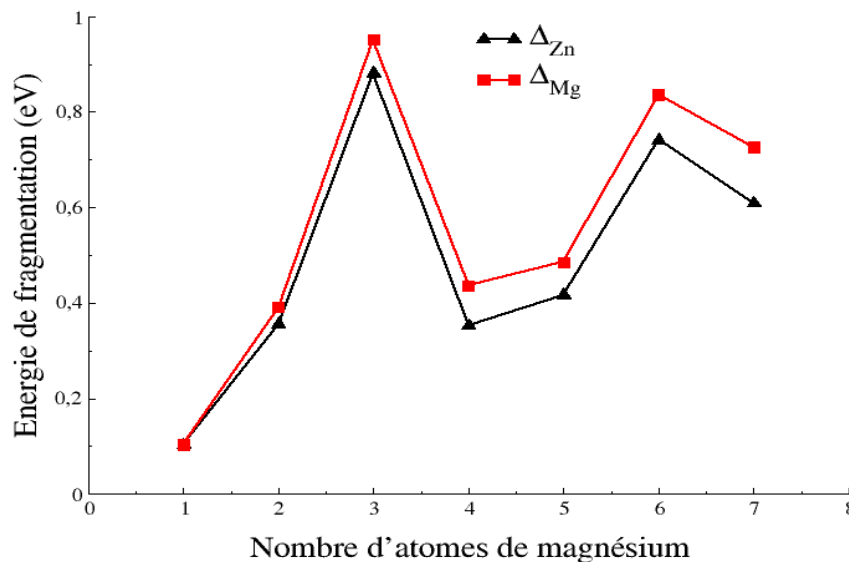


FIGURE 2.8 – *Energie de fragmentation des atomes de zinc et de magnésium des agrégats $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$).*

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

L'affinité électronique EA (Electron Affinity) mesure la stabilité des agrégats lors des processus de réduction. Elle est définie lorsque l'état anionique de l'agrégat est plus stable que son état neutre, ce qui est le cas des systèmes étudiés dans ce travail.

Pour estimer ce paramètre, trois grandeurs ont été calculées :

- L'affinité électronique adiabatique AEA (Adiabatic Electron Affinity).
- L'énergie de détachement verticale VDE (Vertical Detachment Energy).
- L'énergie d'attachement verticale VAE (Vertical Attachment Energy).

La AEA est la différence d'énergie électronique entre l'agrégat neutre et anionique dans leurs structures optimisées :

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

La VDE représente la différence d'énergie électronique entre l'état neutre et l'état anionique, avec les deux structures optimisées dans leurs géométries respectives à l'état anionique :

$$VDE = E_t^{(0)}(Geom.Optim.Anion) - E_t^{(-)}(Geom.Optim.Anion) \quad (2.6)$$

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

$$VAE = E_t^{(0)}(Geom.Optim.Neutre) - E_t^{(-)}(Geom.Optim.Neutre) \quad (2.7)$$

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

$$\langle EA \rangle = \frac{1}{3} [E(AEA) + E(VDE) + E(VAE)] \quad (2.8)$$

Les figures 2.9 (a) et (b) et la figure 2.10 (a) montrent l'évolution de l'affinité électronique adiabatique, de l'énergie de détachement verticale et de l'affinité électronique, respectivement. Les résultats de nos calculs de l'AEA des agrégats purs sont en très bon accord avec les données expérimentales [24]⁶ et théoriques [25]⁷. De même pour les résultats de la VDE, ayants la même allure que la courbe expérimentale [24] et théorique [26]⁸. Les différences peuvent être dûes aux imperfections des mesures expérimentales et aux différentes approximations utilisées dans notre méthode de calcul. Le bon accord avec l'expérience, concernant quelques propriétés électroniques des agrégats purs, permet de donner plus de crédibilité aux résultats trouvées des agrégats binaires, vu l'absence de données expérimentales et théoriques pour comparaison.

Nous remarquons que les trois grandeurs (AEA, VDE et EA) évoluent pratiquement de la même manière, pour les deux types d'agrégats étudiés, et présentent une croissance en fonction de la taille des agrégats. Les énergies des agrégats dopés sont un peu plus élevée que celles des clusters purs. Ce qui signifie que plus l'agrégat est grand il devient plus stable, lors du processus de réduction, et que l'adsorption d'un atome Zn augmente cette stabilité.

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

Le potentiel d'ionisation IP (Ionization Potential) mesure la stabilité lors d'un processus d'oxydation. Deux autres grandeurs sont utilisées pour estimer cette propriété. Il s'agit du potentiel d'ionisation adiabatique AIP (Adiabatic Ionization Potential) et du potentiel d'ionisation vertical VIP (Vertical Ionization Potential).

Le AIP est définie comme étant la différence d'énergie électronique entre une structure dans un état cationique et une structure dans un état neutre, chacun optimisé dans sa géométrie :

$$AIP = E_t^{(+)}(Geom.Optim.Cation) - E_t^{(0)}(Geom.Optim.Neutre) \quad (2.9)$$

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

$$VIP = E_t^{(+)}(Geom.Optim.Neutre) - E_t^{(0)}(Geom.Optim.Neutre) \quad (2.10)$$

6. Technique utilisée : spectrométrie de masse, c'est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique.

7. Méthode utilisée : cluster couplé avec un traitement complet en simple et en double excitations (CCSD(T)).

8. Méthode utilisée : théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).

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

$$\langle IP \rangle = \frac{1}{2} [E(AIP) + E(VIP)] \quad (2.11)$$

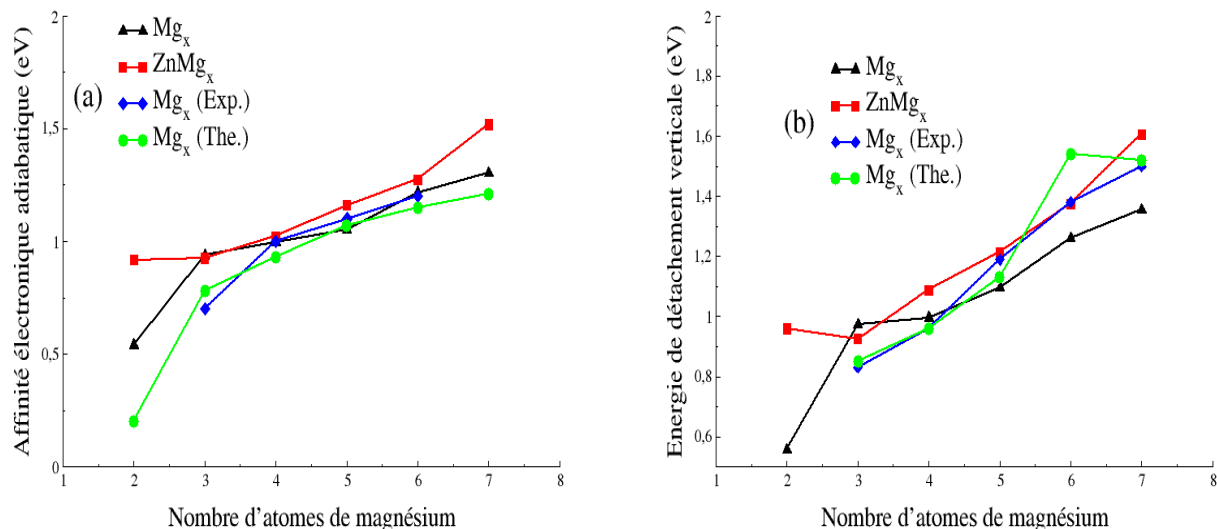


FIGURE 2.9 – (a) Affinité électronique adiabatique (AEA) des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$). (b) Energie de détachement verticale (VDE).

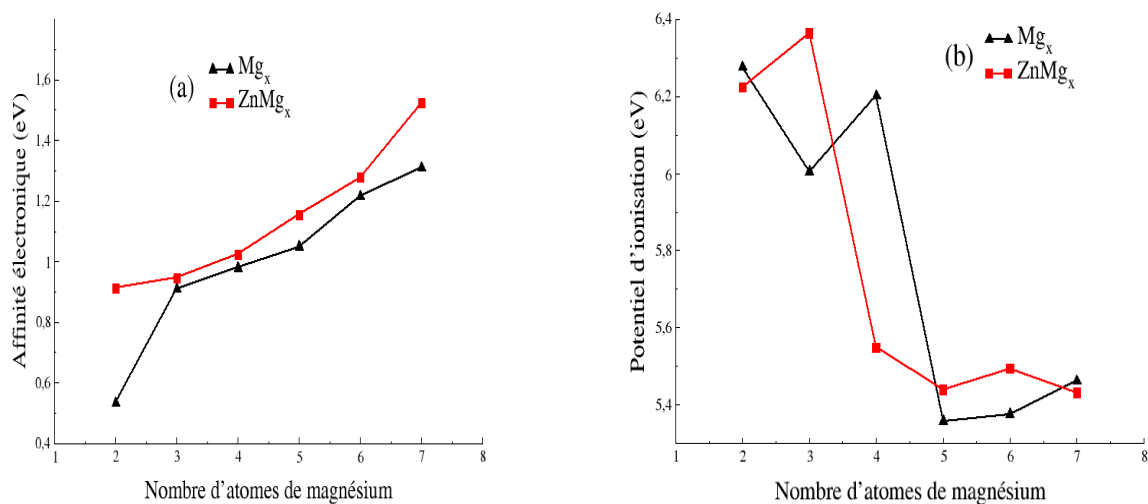


FIGURE 2.10 – (a) Affinité électronique (EA) des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$). (b) Potentiel d'ionisation (IP).

L'évolution du potentiel d'ionisation en fonction de la taille des agrégats est illustrée par la figure 2.10 (b). Les courbes présentent un comportement oscillatoire décroissant, ce qui montre que plus la molécule est grande ($x = 5, 6, 7$) moins elle est stable lors du processus d'oxydation et

que le dopage par Zn augmente la stabilité des agrégats $ZnMg_x$, ($x = 3, 5, 6$) comparativement aux purs, et inversement pour les clusters $ZnMg_x$, ($x = 2, 4, 7$). Nous déduisons donc que l'adsorption de Zn influence énormément sur la stabilité des agrégats de magnésium.

2.4.5 Réactivité chimique

Le potentiel chimique μ , l'opposé de l'électronégativité χ , est une grandeur qui caractérise la capacité d'un système à fournir une densité électronique. Son expression est donnée par [41] :

$$\mu = -\chi = -\frac{1}{2}(IP + EA) \quad (2.12)$$

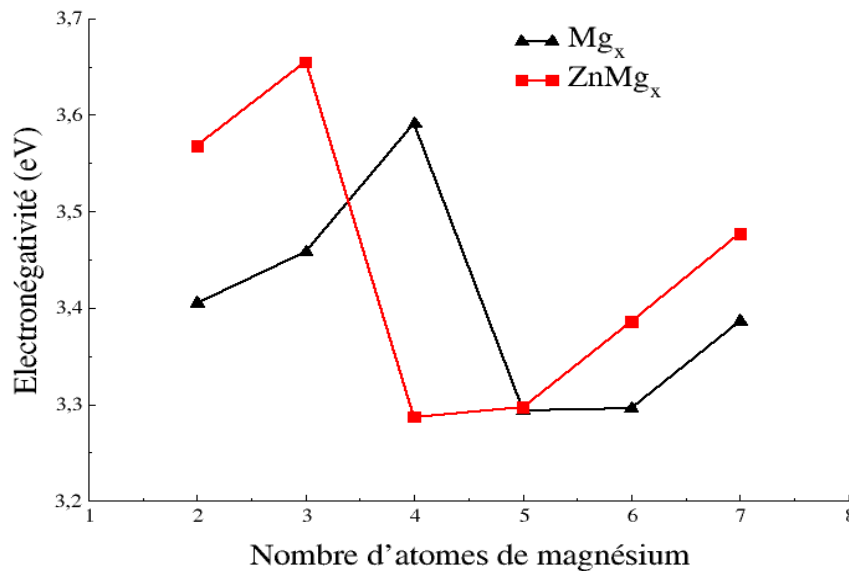


FIGURE 2.11 – *Electronégativité (χ) des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$).*

L'évolution de l'électronégativité en fonction de la taille des agrégats est illustrée par la figure 2.11. Il est clair que les électronégativités des agrégats dopés sont plus élevées que celles de leurs homologues purs, à l'exception de Mg_4 qui est plus électronégatif que $ZnMg_4$. L'électronégativité des agrégats Mg_5 et $ZnMg_5$ sont identiques. Nous déduisons donc que les agrégats de magnésium deviennent plus réactifs après adsorption de l'atome de zinc, excepté Mg_4 qui est plus réactif que $ZnMg_4$. Les agrégats Mg_5 et $ZnMg_5$ ont des réactivités similaires.

2.5 Adsorption de l'oxygène

Nous verrons, dans ce qui suit, le type d'interactions qui vont se produire entre les agrégats étudiés et l'oxygène, à travers le calcul de l'énergie d'adsorption de ce dernier. Nous présentons d'abord les propriétés structurales, étape indispensable pour l'étude des agrégats.

La recherche des configurations les plus stables est faite en considérant l'adsorption d'un atome d'oxygène sur les différents sites possibles des agrégats Mg_x et $ZnMg_x$, ($x = 2 - 7$). Nous avons

envisagé toutes les configurations de spin possibles. Les structures de départ sont relaxées dans les mêmes conditions que précédemment (boîte de 25 Å, énergie de coupure de 550 eV).

2.5.1 Agrégats Mg_xO , ($x = 2 - 7$)

Les structures de plus basse énergie des agrégats Mg_xO , ($x = 2 - 7$) sont repérées par un moment magnétique, un groupe ponctuel de symétrie et des longueurs de liaisons et sont illustrées par la figure 2.12. Les premiers isomères trouvés de chaque agrégat sont donnés dans la figure A.3 de l'annexe.

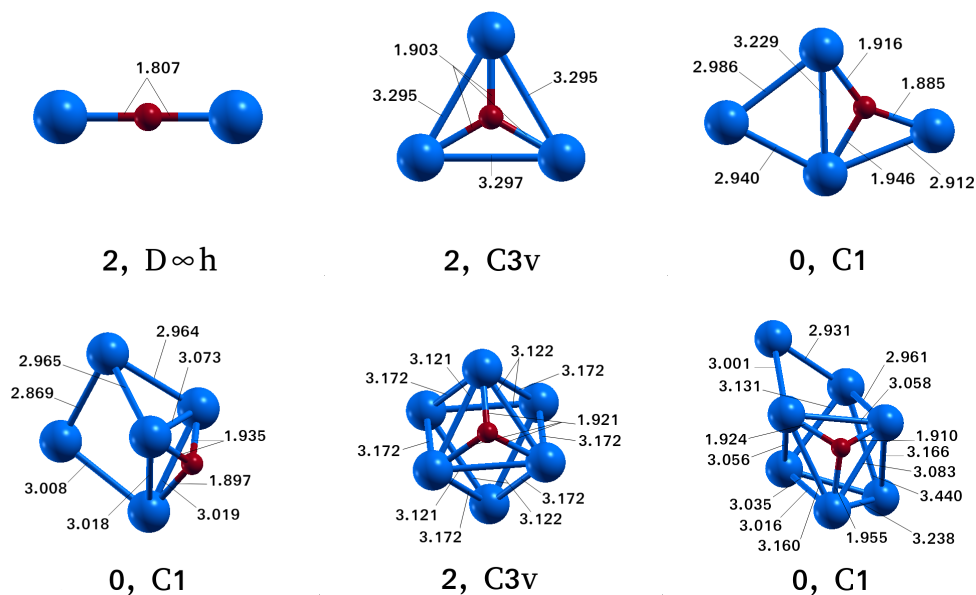


FIGURE 2.12 – Structures géométriques des agrégats Mg_xO , ($x = 2 - 7$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).

Selon la figure 2.12, l'atome d'oxygène est piégé au centre de quelques molécules (Mg_2 , Mg_3 , Mg_6 , Mg_7) et adsorbé sur des sites creux triangulaires dans d'autres (Mg_4 , Mg_5), ce qui entraîne une dissymétrie de quelques unes (Mg_4 , Mg_5 , Mg_7) qui étaient symétriques à l'état pur (voir figures 2.1 et 2.2). Dû à l'insaturation des liaisons chimiques, certaines structures (Mg_2O , Mg_3O , Mg_6O) présentent un moment magnétique de $2 \mu_B$, quant au reste, elles sont non-magnétiques.

2.5.2 Agrégats $ZnMg_xO$, ($x = 1 - 7$)

Les structures optimisées des agrégats $ZnMg_xO$, ($x = 1 - 7$) sont regroupées sur la figure 2.13. Les premiers isomères de ce type d'agrégats sont données dans l'annexe (figure A.4).

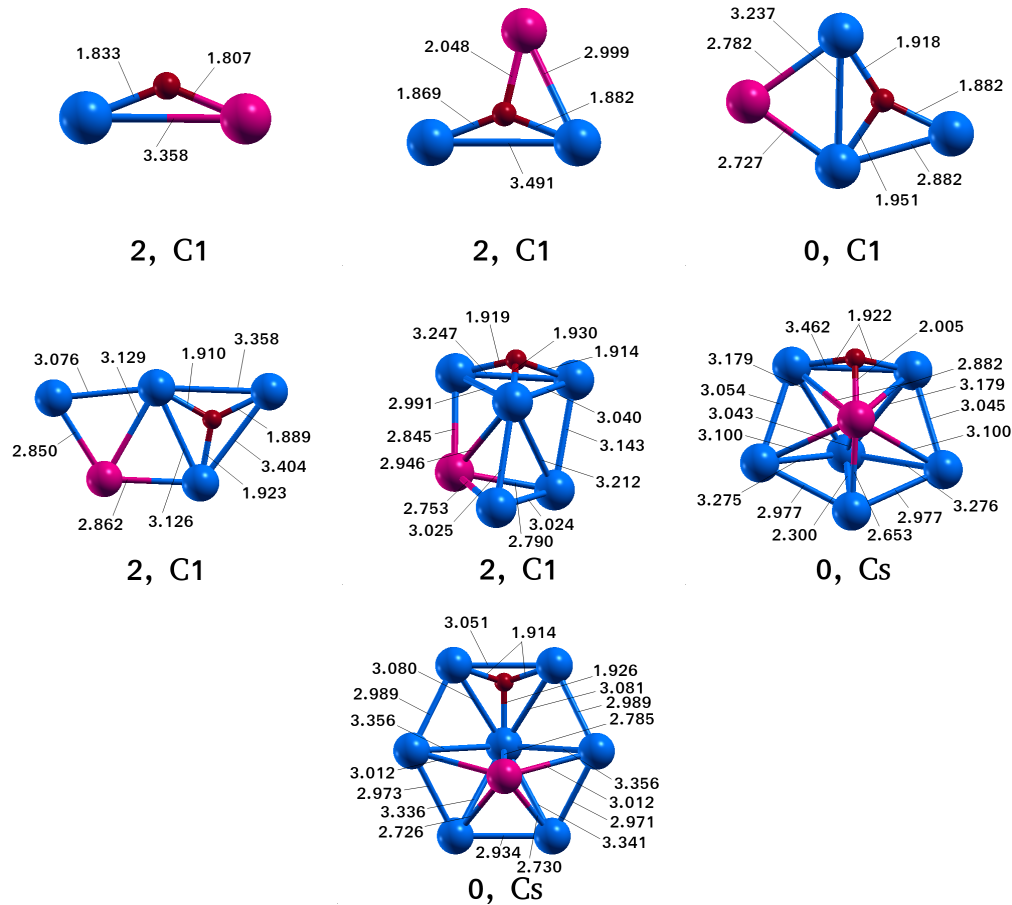


FIGURE 2.13 – Structures géométriques des agrégats $ZnMg_xO$, ($x = 1 - 7$) repérées par le moment magnétique total (μ_B), le groupe ponctuel de symétrie et les longueurs de liaisons (Å).

Selon la figure 2.13, l'atome d'oxygène a tendance de se placer en position pontée sur des sites triangulaires, dans la plus part des cas étudiés. Il est adsorbé autour des atomes Zn et Mg simultanément, dans le cas des clusters $ZnMgO$, $ZnMg_2O$ et $ZnMg_6O$. Pour le reste des clusters, l'atome d'oxygène est adsorbé entre atomes de magnésium. On constate que l'oxygène se lie préférentiellement au magnésium. L'atome de zinc, quant à lui, il est soit placé au sommet d'un triangle, soit placé en position pontée. En général, les structures obtenues ne sont pas symétriques. Même pour ce type d'agrégats, quelques molécules sont magnétiques présentant un moment magnétique de $2 \mu_B$, dû à l'insaturation des liaisons chimiques ($ZnMgO$, $ZnMg_2O$, $ZnMg_4O$ et $ZnMg_5O$). Le reste des structures sont non-magnétiques.

Analysons maintenant une des propriétés électroniques des ces agrégats, qui est l'énergie d'adsorption de l'oxygène, afin de définir les composés les moins réactifs, qui seront des agents anticorrosifs constituants des couches protectrices de revêtement.

2.5.3 Energie d'adsorption de l'oxygène

L'énergie d'adsorption est définie, pour les deux types d'agrégats étudiés, comme suit [42] :

$$E_{ads}(Mg_xO) = E(Mg_xO) - [E(O) + E(Mg_x)] \quad (2.13)$$

$$E_{ads}(ZnMg_xO) = E(ZnMg_xO) - [E(O) + E(ZnMg_x)] \quad (2.14)$$

où $E(O)$, $E(Mg_x)$, $E(Mg_xO)$, $E(ZnMg_x)$ et $E(ZnMg_xO)$ sont l'énergie totale l'atome d'oxygène, des agrégats Mg_x , des agrégats binaires Mg_xO et $ZnMg_x$ et des agrégats ternaires $ZnMg_xO$, respectivement.

Selon la définition, une valeur négative de l'énergie d'adsorption indique un processus exothermique⁹. Plus cette dernière est élevée, plus l'adsorption de l'atome d'oxygène par les agrégats étudiés est forte.

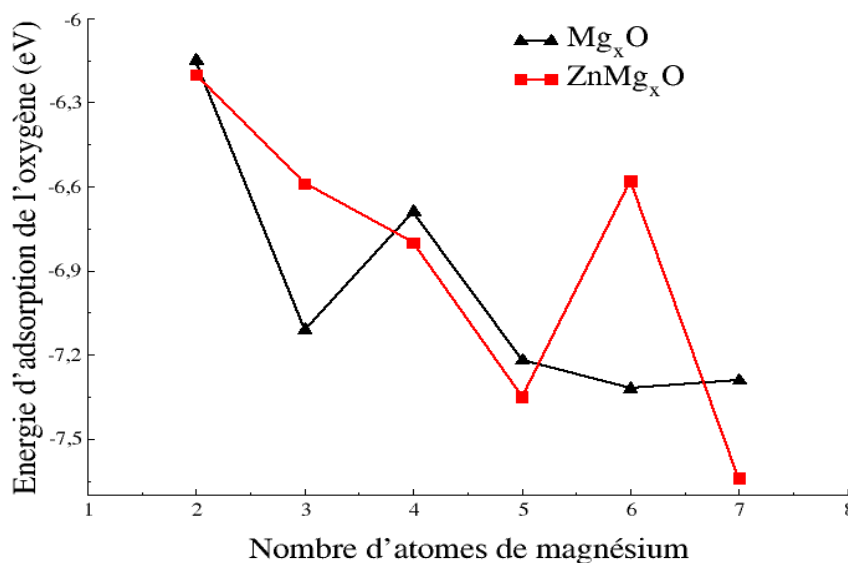


FIGURE 2.14 – Énergie d'adsorption de l'oxygène par les agrégats Mg_xO et $ZnMg_xO$, ($x = 2 - 7$).

L'évolution de l'énergie d'adsorption d'un atome d'oxygène par les agrégats Mg_x et $ZnMg_x$ en fonction de leurs tailles, est illustrée par la figure 2.14. On remarque que l'énergie d'adsorption est négative, indiquant qu'il y a une réaction chimique entre l'atome d'oxygène (adsorbant) et les différents clusters (adsorbats) et que le processus est exothermique (une énergie d'adsorption positive indique qu'il n'y a pas de réaction chimique). Les énergies d'adsorption des agrégats purs Mg_x pour $x = 2, 4, 5, 7$ sont un peu plus élevées comparativement à celles de leurs homologues binaires. Nous déduisons que les clusters purs adsorbent fortement l'oxygène, à l'exception de Mg_3 et Mg_6 qui ont des énergies inférieures que celles de leurs homologues, ils interagissent moins avec l'oxygène, quant aux clusters $ZnMg_3$ et $ZnMg_6$, ils sont plus réactifs. En général, les énergies d'adsorption sont décroissantes en fonction de la taille des agrégats, ce qui montre que plus les composés sont grands plus leurs énergies d'adsorption sera faible, ils seront donc moins réactifs avec l'oxygène.

9. Les réactions exothermiques sont des réactions qui dégagent de l'énergie, augmentant ainsi le degré énergétique de leur milieu.

Le présent travail s'est focalisé sur la première étape du processus de corrosion, à savoir l'interaction de petits clusters Mg et ZnMg avec un seul atome d'oxygène. C'est un modèle de calcul simple mais utile pour une étude initiale d'un processus complexe. Les propriétés de revêtement contre la corrosion ne dépend pas seulement de la résistance des agents anticorrosifs mais aussi de la microstructure des couches protectrices. Par exemple, la pénétration et la diffusion rapide des agents anticorrosifs sont plus faciles à travers des défaut locaux sur la surface de protection. Donc, une bonne compréhension des propriétés physico-chimiques d'un revêtement anticorrosif est loin d'être atteinte. Surtout que pour un revêtement de protection donné, dans des conditions extérieures particulières, le processus de croissance est assez complexe, impliquant des mécanismes chimiques, thermodynamiques et cinétiques, ainsi que d'autres étapes encore loin d'être complètement comprises.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les structures des états fondamentaux des agrégats Mg_x et ZnMg_x , ($x = 2 - 7$). Nous avons également étudié quelques propriétés électroniques de ces agrégats dans l'objectif de spécifier leurs réactivité. Nous avons constaté que l'adsorption d'un atome de zinc influence énormément sur les propriétés structurales et électroniques des agrégats de magnésium et les rend plus réactifs. Nous nous sommes intéressés, par la suite, à l'étude de l'interaction des agrégats avec un réactif externe qui est l'oxygène. Nous avons identifié les agrégats ZnMg les moins réactifs, qui seront des agents anticorrosifs constituant des couches protectrices de revêtement.

Conclusion générale

Nous avons présenté une étude théorique des propriétés anticorrosives des agrégats Mg et ZnMg pour différentes tailles, à l'état libre, par des indicateurs structuraux et électroniques. Les calculs sont effectués à l'aide du code VASP, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Avant d'entamer l'étude proprement dite, nous avons effectué des calculs préliminaires, sur les dimères Mg_2 et ZnMg, afin de fixer les paramètres de simulation (choix du pseudopotentiel PAW-PBE, super-cellule de 25 Å et énergie de coupure de 550 eV).

Initialement, nous avons fait une étude des propriétés structurales des agrégats purs Mg et binaire ZnMg. A travers cette étude, nous avons remarqué que l'atome Zn est adsorbé en position pontée, induisant des changements notables dans les structures de départ. Les propriétés électroniques des agrégats montrent, à travers l'énergie de liaison, que plus l'agrégat est grand plus il est indissociable et que la substitution d'un atome Zn dans les agrégats Mg rend les structures encore plus compactes. Nous avons montré, par le calcul de l'énergie de fragmentation des atomes Zn et Mg dans les agrégats ZnMg de différentes tailles, qu'une liaison Mg-Mg est plus forte qu'une liaison Zn-Mg.

L'étude de la réactivité chimique est faite par le calcul de l'affinité électronique et du potentiel d'ionisation. Nos résultats montrent que plus l'agrégat est grand plus il est stable, lors du processus de réduction, et l'adsorption d'un atome Zn augmente cette stabilité. Lors du processus d'oxydation, plus l'agrégat est grand ($x = 5, 6, 7$) moins il est stable et le dopage par un atome Zn augmente la stabilité de quelques clusters ($x = 3, 5, 6$), alors que d'autres ($x = 2, 4, 7$) deviennent moins stables. Selon les résultats du potentiel chimique, l'adsorption d'un atome Zn rend les agrégats de magnésium plus réactifs, excepté Mg_4 qui est plus électronégatif que son homologue ZnMg₄.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'interaction des structures avec un réactif externe qui est l'oxygène. Nous avons noté, à travers l'étude des propriétés structurales des agrégats binaires MgO que l'atome d'oxygène est soit piégé au centre de la molécule de magnésium, soit adsorbé sur des sites creux triangulaires, alors que l'étude des agrégats ternaire ZnMgO montre que l'oxygène se lie préférentiellement au magnésium. Nous avons également calculé l'énergie d'adsorption et remarqué que les agrégats purs adsorbent fortement l'oxygène à l'exception de Mg_3 et Mg_6 , donc ZnMg₃ et ZnMg₆ sont plus réactifs. En général, plus le composé est grand, il devient moins réactif avec l'oxygène. Ces agrégats seront des agents anticorrosifs constituants des couches protectrices de revêtement.

Bien que notre compréhension des propriétés physico-chimiques des revêtements anticorrosifs a progressé, grâce à ce travail, il reste encore plusieurs études à découvrir. De futures recherches sur ce sujet prometteur permettront d'améliorer la conception de revêtements anticorrosifs, plus efficaces et durables, ouvrant ainsi la voie aux perspectives suivantes :

- Etudier des agrégats de plus grandes tailles ($x > 7$).
- Il serait intéressant de compléter l'étude des nanoalliages ZnMg par le traitement des agrégats purs Zn_x et binaires $MgZn_x$, pour les petites et les grandes tailles.
- Etudier la réactivité des agrégats avec le milieu extérieur par l'interaction avec 2 ou plusieurs atomes d'oxygène, avec le chlore et avec la molécule d'eau.

Annexe : Isomères des agrégats étudiés

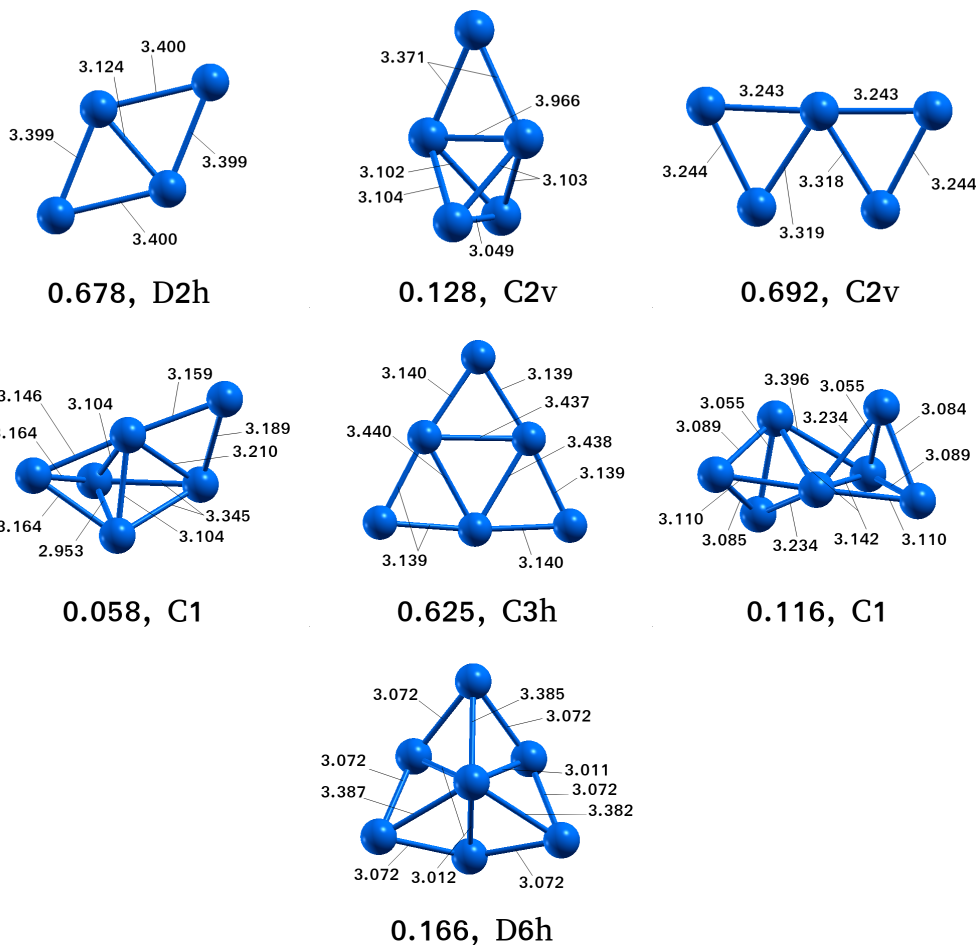


FIGURE A.1 – *Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères des agrégats Mg_x, (x = 4 – 7).*

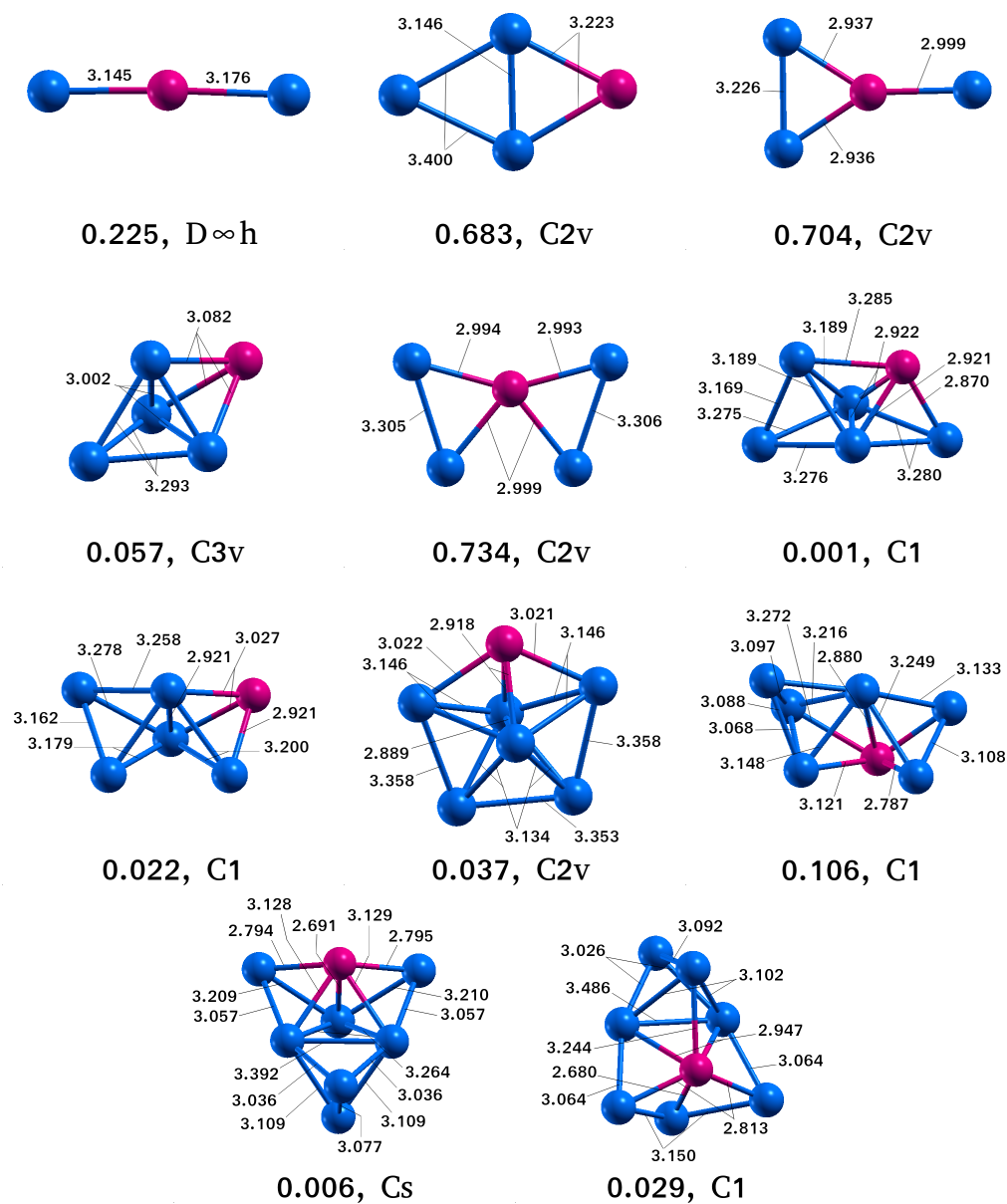


FIGURE A.2 – *Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères des agrégats ZnMg_x, (x = 2–7).*

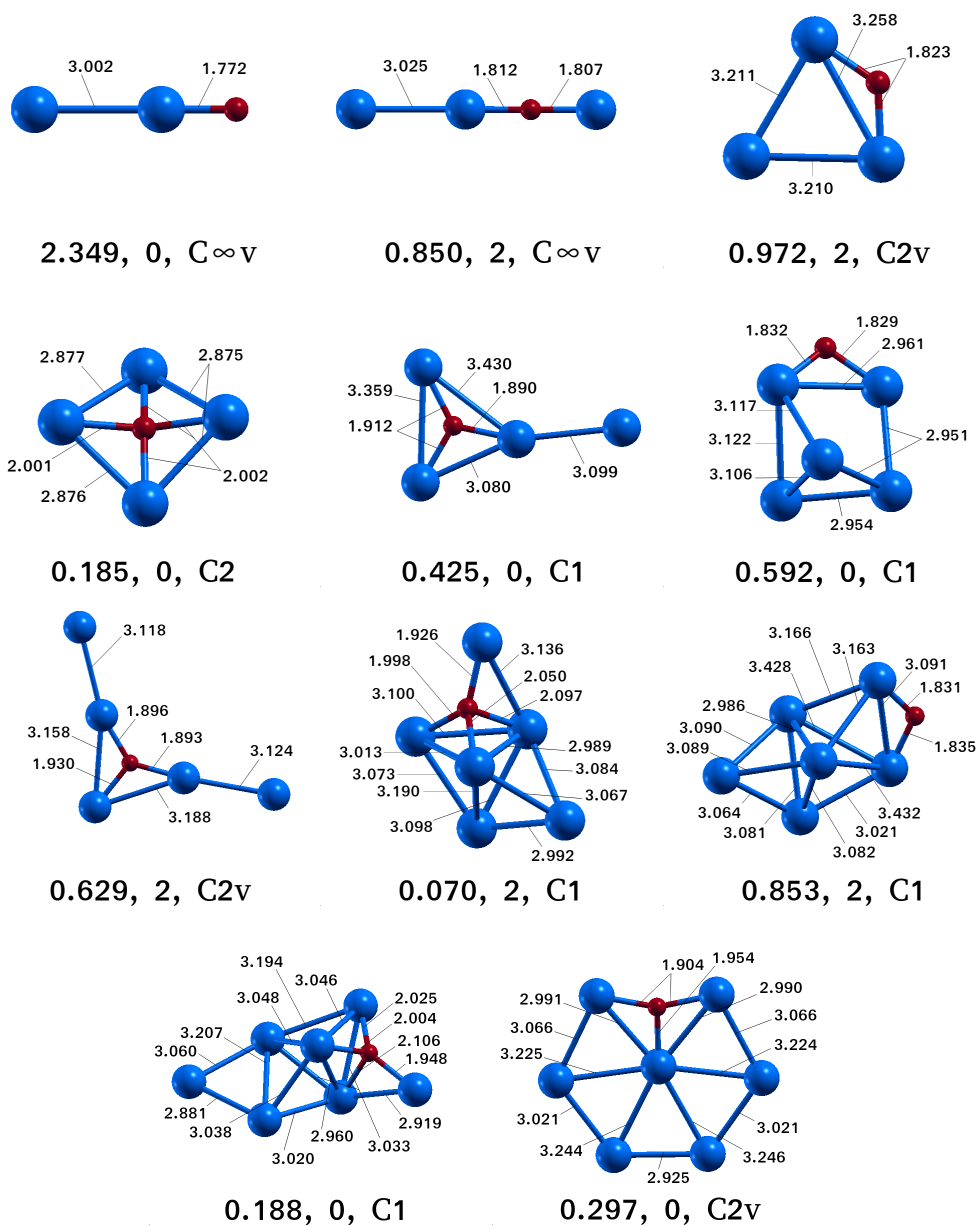


FIGURE A.3 – *Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères des agrégats Mg_xO , ($x = 2 - 7$).*

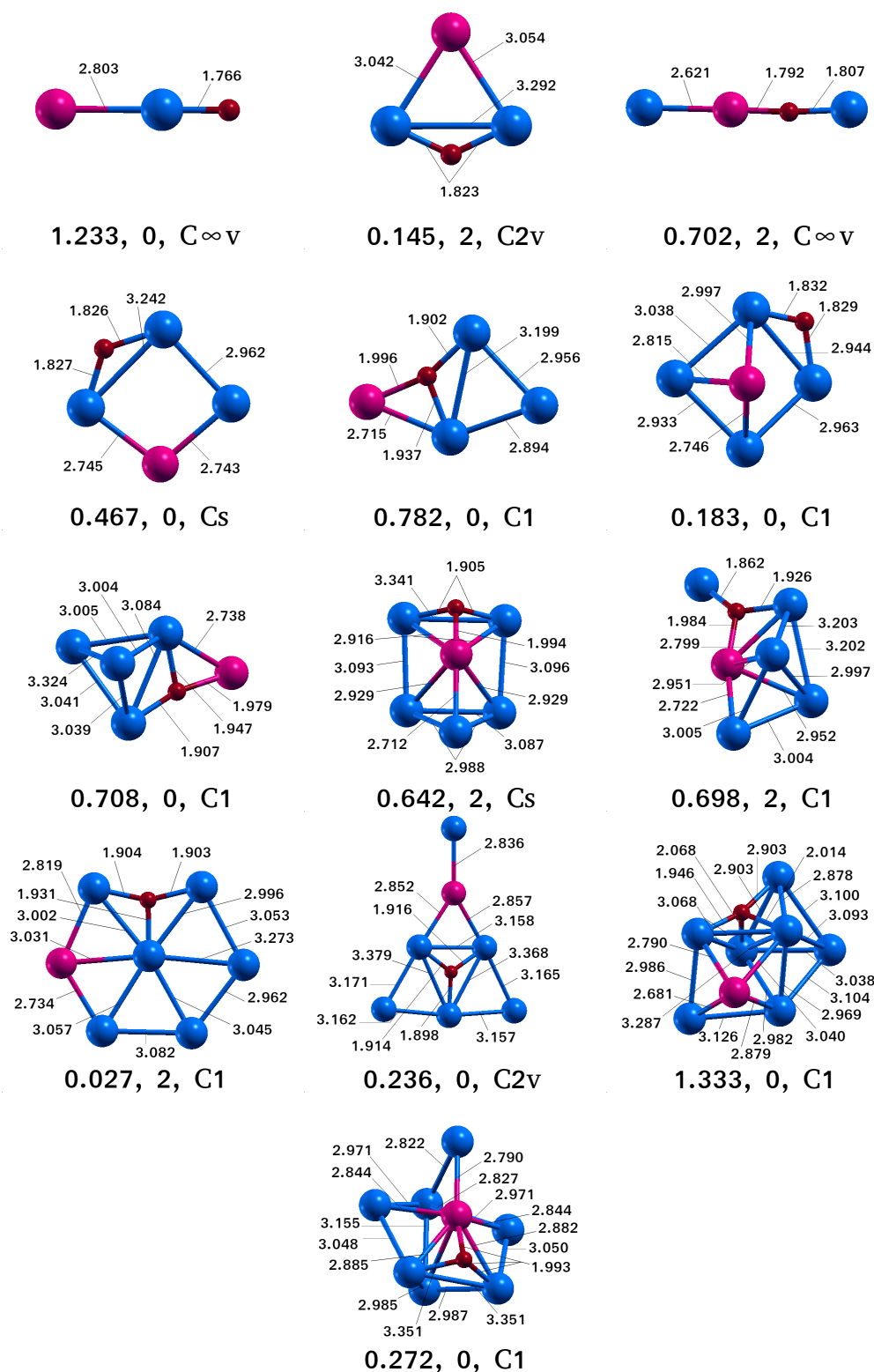


FIGURE A.4 – *Energie relative à celle de l'état fondamental (eV), moment magnétique total (μ_B), groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaisons (Å), des structures optimisées des isomères des agrégats ZnMg_xO, (x = 1 – 7).*

Bibliographie

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* Translation by SM. Binder, On the Quantum Theory of Molecules, (1927).
- [2] D. R. Hartree, *Cambridge university press.* The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, (1928).
- [3] V. Fock, *Zeitschrift für Physik.* Approximation method for the solution of the polynomial problem of quantum mechanics, **61**, (1930).
- [4] W. Pauli, *Phys. Rev.* The connection between spin and statistics, **58**, (1940).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* Magnetic effects and the Hartree-Fock equation, **82**, (1951).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* Density functional theory (DFT), **136**, (1964).
- [7] W. Kohn and J.L Sham, *Phys. Rev.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects, **140**, (1965).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* Generalized gradient approximation made simple, **77**, (1996).
- [9] U. Von Barth and C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B.* Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, **21**, (1980).
- [10] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* Norm-conserving pseudopotentials, **43**, (1979).
- [11] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, **41**, (1990).
- [12] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B.* Projector augmented-wave method, **50**, (1994).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* Ground state of the electron gas by a stochastic method, **45**, (1980).
- [14] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, **23**, (1981).
- [15] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* Special points for Brillouin-zone integrations, **13**, (1976).
- [16] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* Use of double cosets in constructing integrals over symmetry orbitals, **62**, (1975).
- [17] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* Forces in molecules, **56**, (1939).
- [18] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration, **73**, (1980).
- [19] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Cambridge University Press, New York.* Numerical recipes, (1986).

- [20] K. P. Huber and G. Herzberg, *Van Nostrand Reinhold, New York*. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules, (1979).
- [21] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin and A. C. Hess, *Phys. Rev. B*. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO, **62**, (2000).
- [22] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç, *J. App. Phys.* A comprehensive review of ZnO materials and devices, **98** (2005).
- [23] W. J. Balfour and A. E. Douglas, *Can. J. Phys.* Absorption spectrum of the Mg₂ molecule, **48**, (1970).
- [24] O. C. Thomas, W. Zheng, S. Xu and K. Bowen, Jr, *Phys. Rev. Lett.* Onset of metallic behavior in magnesium clusters, **89**, (2002).
- [25] K. Duanmu, O. Roberto-Neto, Orlando, F. BC. Machado, J. A. Hansen, J. Shen, P. Piecuch and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. C*. Geometries, binding energies, ionization potentials, and electron affinities of metal clusters : Mg_n^{0,±1}, n = 1 - 7, **120**, (2016).
- [26] X. Xinxin, K. Xiaoyu, L. Cheng, J. Yuanyuan, X. Xiaodong, M. Gabriel and H. Andreas, *J. Phys. Chem. A*. Deciphering the structural evolution and electronic properties of magnesium clusters : an aromatic homonuclear metal Mg₁₇ cluster, **120**, (2016).
- [27] B. Boruah and B. Kalita, *Journal of Nanoparticle Research*, Role of 3d transition metal doping in determining the electronic structure and properties of small magnesium clusters : a DFT-based comparison of neutral and cationic states, **22**, (2020).
- [28] J. Jellinek and P. H. Acioli, *J. Phys. Chem. A*. Magnesium clusters : structural and electronic properties and the size-induced nonmetal-to-metal transition, **106** (2002).
- [29] Y. Ouyang, P. Wang, P. Xiang, H. Chen and Y. Du, *Comp. Theor. Chem.* Density-functional theory study of Al_n and Al_{n-1}Mg (n = 2 - 17) clusters, **984**, (2012).
- [30] E. Czuchaj, M. Krośnicki, H. Stoll, *Theor. Chem. Acc.* Ab initio calculations for the potential curves and spin-orbit coupling of Mg₂, **107**, (2001).
- [31] A. Lyalin, I. A. Solov'gov, A. V. Solov'gov and W. Greiner, *Phys. Rev. A*. Evolution of the electronic and ionic structure of Mg clusters with increase in cluster size, **67**, (2003).
- [32] J. Akola, K. Rytönen and M. Manninen, *Eur. Phys. J. D* Metallic evolution of small magnesium clusters, **16**, (2001).
- [33] V. Kumar and R. Car, *Phys. Rev. B*. Structure, growth, and bonding nature of Mg clusters, **44**, (1991).
- [34] F. Reuse, SN. Khanna, V. De Coulon and J. Buttet, *Phys. Rev. B*. Pseudopotential local-spin-density studies of neutral and charged Mg_n (n ≤ 7) clusters, **41**, (1990).
- [35] P. Álvarez-Zapatero, A. Lebon, A and RH. A. Del Toro, A. Aguado and A. Vega, *Phys. Chem. Chem. Phys.* Why are Zn-rich Zn-Mg nanoalloys optimal protective coatings against corrosion? A first-principles study of the initial stages of the oxidation process, **23**, (2021).
- [36] P. Álvarez-Zapatero, A. Vega, A and A. Aguado, *Acta Materialia*. A neural network potential for searching the atomic structures of pure and mixed nanoparticles. Application to ZnMg nanoalloys with an eye on their anticorrosive properties, **220**, (2021).
- [37] A. Lebon, A. Aguado and A. Vega, *Corros. Sci.* Nanoscale reactivity of Zn_xMg_{20-x} investigated by structural and electronic indicators, **124**, (2017).
- [38] E. Diler, S. Rioual, B. Lexop, D. Thierry and B. Rouvellou, *Corros. Sci.* Chemistry of corrosion products of Zn and MgZn pure phases under atmospheric conditions, **65**, (2012).

-
- [39] T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry and J. Serak, *Corros. Sci.* Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions, **50**, (2008).
- [40] N. C. Hosking, M. A. Strom, P.H. Shipwag and C. D. Rudd, *Corros. Sci.* Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel, **49**, (2007).
- [41] AT. Maynard, M. Huang, W. G. Rice and D. G. Covell, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density-functional theory, **95**, (1998).
- [42] J. Gao, H. Sui, S. Wu, R. Zhang, M. Zhang, B. Cui and H. Chu, *Int. J. Chem. Eng.* Interaction study of oxygen and iron-sulfur clusters based on the density functional theory, **2022**, (2022).

Résumé

Ce travail est une étude théorique des propriétés anticorrosives des agrégats Mg et ZnMg pour différentes tailles, à l'état libre, par des indicateurs structuraux et électroniques. Les calculs sont effectués à l'aide du code VASP, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les propriétés structurales montrent que l'atome Zn est adsorbé en position pontée, induisant des changements notables dans les molécules de magnésium. Les propriétés électroniques des agrégats montrent, à travers l'énergie de liaison, que plus l'agrégat est grand plus il est indissociable et que la substitution d'un atome Zn dans les agrégats Mg rend les structures encore plus compactes. L'étude de la réactivité chimique des agrégats est faite par le calcul de l'affinité électronique et du potentiel d'ionisation. Nos résultats montrent que plus l'agrégat est grand plus il est stable, lors du processus de réduction, et l'adsorption d'un atome Zn augmente cette stabilité. Lors du processus d'oxydation, plus l'agrégat est grand moins il est stable et le dopage par un atome Zn augmente la stabilité de quelques clusters, alors que d'autres deviennent moins stables. Selon les résultats du potentiel chimique, l'adsorption d'un atome Zn rend les agrégats de magnésium plus réactifs, avec quelques exceptions. Nous avons noté, à travers l'étude des propriétés structurales des agrégats binaires MgO que l'atome d'oxygène est soit piégé au centre de la molécule de magnésium, soit adsorbé sur des sites creux triangulaires, alors que l'étude des agrégats ternaire ZnMgO montre que l'oxygène se lie préférentiellement au magnésium. Nous avons également calculé l'énergie d'adsorption et remarqué que plus le composé est grand plus il est moins réactif avec l'oxygène. Ces agrégats seront des agents anticorrosifs constituant des couches protectrices de revêtement.

Mots-clés : Corrosion, zinc, magnésium, adsorption, calculs *ab-initio*.

Abstract

This work is a theoretical study of the anticorrosive properties of Mg and ZnMg clusters for different sizes, in the free state, by structural and electronic indicators. Calculations are performed using the VASP code, which is based on density functional theory. The structural properties show that Zn atom is adsorbed in the bridged position, inducing notable changes in the magnesium molecules. The electronic properties of clusters show, through the binding energy, that more the cluster is large, more inseparable it is and that the substitution of Zn atom in the Mg clusters makes the structures even more compact. The study of the chemical reactivity of the clusters is made by calculating the electron affinity and the ionization potential. Our results show that more the cluster is large, more stable it is during the reduction process, and the adsorption of Zn atom increases this stability. During the oxidation process, more the cluster is large, less stable it is during the oxidation process, and that doping with Zn atom increases the stability of some clusters, while others become less stable. According to the results of the chemical potential, the adsorption of Zn atom makes the magnesium clusters more reactive, with some exceptions. We have noted, through the study of the structural properties of MgO binary clusters, that the oxygen atom is either trapped against the magnesium molecule, or adsorbed on triangular hollow sites, whereas the study of ternary clusters ZnMgO shows that oxygen binds preferentially to magnesium. We also calculated the adsorption energy and noticed that more the compound is large, less reactive it is with oxygen. These clusters will be anticorrosive agents constituting the protective coating layers.

Key words : Corrosion, zinc, magnesium, adsorption, *ab-initio* calculations.