

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de physique

Mémoire de Master

Présenté par :

ADNANE Abdellah

En vue de l'obtention du diplôme de Master en physique

Spécialité : Matériaux et nano-composites

Thème

Simulation des propriétés structurales et électroniques

des clusters des métaux de transition de taille faible :

Étude à travers la DFT

Devant le jury composé de :

Mehidi Nadia	Maître de conférences	U.A.M.B	Présidente
Rezouali karim	Maître de conférences	U.A.M.B	Examineur
Mahtout Sofiane	Maître de conférences	U.A.M.B	Encadreur
Tariket Yacine	Maître assistant	U.A.M.B	Co encadreur

Soutenu le 15-06-2016

Sommaire

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Cadre théorique du travail

I.1-Généralités	5
I.1.1- Equation de Schrödinger indépendante du temps	5
I.1.2- Approximation Born Oppenheimer	6
I.1.3- Approximation d'Hartree – Fock	7
I.2-Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	8
I.2.1- Densité électronique	8
I.2.2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	9
I.3-Méthode de Kohn-Sham	10
I.4- Les pseudopotentiels	11
I.5-Approximation de la LDA	12
1.6- Local Spin Density Approximation (LSDA)	13
I.7-Approximation de la GGA	13

Chapitre II : les clusters et les métaux de transition

II.1- Introduction sur les clusters	16
II.2- Des clusters de l'atome au massif	16
II.3- Classification des clusters	17
II.3 .1- Classification selon la taille	17
II.3 .2- Classification selon le type de liaisons	18
II.4- Formes géométriques des clusters	18
II.4.1- Formes ioniques	19
II.4.2- Formes induites électroniquement	19
II .5- métaux de transition	19
II.5.1- Introduction	19
II.5.2- Présentation des matériaux	19
II.5.3- Généralités sur les métaux de transition	20

II.5.4- Les propriétés physiques des métaux de transition	20
II.6- Le cuivre	22
II.6.1- Introduction	22
II.6.2- propriétés structurales	22
II.6.3-Isotopes de cuivre	22
II.6.4-informations générales sur le cuivre	22
II.7- Le nickel	23
II.7.1- Introduction	23
II.7.2- Isotopes de Nickel	24
II.7.3- propriétés structurales	24
II.7.4- configuration électronique	24
II.7.5- informations générales sur le nickel	25
Chapitre III : Description du code de Calcul SIESTA	
III .1- Introduction	27
III .2- Descripteurs généraux de système	27
III.3- pseudopotentiels	28
III.4- Définition de base	28
Chapitre IV : Etude des propriétés structurales et électroniques des clusters de Ni_{n+1} et de $CuNi_n$ ($n=1-9$).	
IV.1- Introduction	31
IV.2- Propriétés structurales	31
IV.3- Propriétés électroniques	34
IV.3.1- Energies de cohésion	34
IV.3.2- HOMO-LUMO Gaps	36
IV.3.3- Deuxième différence d'énergie	37
IV.3.4- Potentiel d'ionisation	38
Conclusion générale	
Références	

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau (II.1) : Information général sur le cuivre

Tableau (II.2) : Propriétés atomiques de cuivre

Tableau (II. 3) : Propriétés Physiques de cuivre

Tableau (II.4) : Information général sur le nickel

Tableau (II.5) : Propriétés atomiques de nickel

Tableau (II.6) : Propriétés physique de nickel

Table IV-I : groupe de symétrie, énergie de cohésion (eV/atome), HOMO-LUMO gap ΔE (eV), moment magnétique total μ (μ_B) pour les clusters de Ni_{n+1} ($n=1-9$).

Table IV-II : groupe de symétrie, énergie de cohésion (eV/atome), HOMO-LUMO gap ΔE (eV), moment magnétique total μ (μ_B), potentiel d'ionisation vertical VIP (eV) et le potentiel d'ionisation adiabatique AIP (eV) pour les clusters de $CuNi_n$ ($n=1-9$).

Liste des Figures

Liste des Figures

Fig. IV-01 : Structures de basses énergies des clusters de Ni_n ($n=1-9$).

Fig. IV-02 : Structures de basses énergies des clusters de $CuNi_n$ ($n=1-9$).

Fig. IV-03: Evolution de l'énergie de cohésion en fonction de la taille des clusters de Ni_{n+1} et $CuNi_n$ ($n=1-9$).

Fig. IV-04: Evolution en fonction de la taille n des gaps HOMO-LUMO pour les clusters de Ni_{n+1} et $CuNi_n$ ($n=1-9$).

Fig. IV-05: Deuxième différence d'énergies pour les clusters de Ni_{n+1} et de $CuNi_n$ ($n=1-9$).

Fig. IV-06: Evolution en fonction de la taille n des potentiels d'ionisations vertical et adiabatique des clusters de $CuNi_n$ ($n=1-9$).

Introduction générale

Introduction générale

L'intérêt pour les matériaux de taille nanométrique n'a cessé de croître ces vingt dernières années. Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés ou des comportements particuliers, utilisés notamment pour de nouvelles applications technologiques.

En effet, les nanoparticules possèdent des propriétés magnétiques, optiques, électroniques, catalytiques et biologiques uniques, différentes de celles du matériau massif ou de la molécule, liées à leur taille et à leur forme. Leur champ d'application est par conséquent très vaste.

Les propriétés des nanomatériaux varient notamment selon leur composition chimique, leur taille, leur surface spécifique, l'état de surface, ou encore la forme du nano-objet considéré. De plus, chaque nanomatériau peut être doté d'une réactivité ou d'un comportement différent selon la formulation et la matrice du produit fini qui le contient.

Désormais, les nanomatériaux ne sont plus seulement confinés dans les laboratoires de recherche, mais sont aujourd'hui intégrés dans de nombreux procédés industriels et participent à la composition d'une grande variété de produits ou systèmes utilisés dans la vie courante (crèmes solaires, textiles, aliments, domaine des transports, etc.). [1]

Parmi les théories qui ont grandement fait avancer l'étude des nanomatériaux, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) d'une part et la génération de pseudo-potential d'autre part, celle-ci vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont le traitement numérique a été rendu possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70. [2]

Dans ce travail, on se propose d'étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des différentes formes d'amas atomiques de nickel pur de tailles $n=2-10$ atomes et de nickel dopé avec un atome de cuivre de tailles $n=2-9$ atomes. Pour la réalisation de ce travail nous avons suivi le plan suivant :

Dans le chapitre un : une recherche bibliographique dans laquelle nous avons regroupé le contexte théorique de ce travail

Dans le chapitre deux : est consacré à la description de la structure générale des nanomatériaux et les propriétés des matériaux étudiés.

Chapitre trois : présentation du code de calcul utilisé, le code SIESTA.

Chapitre quatre : nous avons présenté et interprété les différents résultats obtenus dans nos calculs sur les Propriétés électroniques, magnétiques et structurales des nanostructures de nickel pures et de nickel dopées au cuivre.

Et pour la fin, nous terminons ce travail avec une conclusion générale.

Chapitre I

Cadre

théorique

du travail

I.1- Généralités

I.1.1- Equation de Schrödinger indépendante du temps

La description d'un système formé de noyaux et d'électrons peut être obtenue à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

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

Avec :

E : l'énergie électronique

H : l'Hamiltonien

Et Ψ : fonction d'onde du système

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau [3].

On peut alors écrire l'hamiltonien de manière générale sous la forme suivant

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (1.3)$$

Avec

T_n : énergie cinétique des noyaux.

T_e : énergie cinétique des électrons.

V_{n-e} : terme d'interaction électron-noyau.

V_{e-e} : terme d'interaction électron-électron.

V_{n-n} : terme d'interaction noyau-noyau.

Mais sous cette forme, l'équation de Schrödinger est très complexe et impossible à résoudre pour des systèmes à plusieurs corps, des approximations sont alors nécessaires .

I.1.2-Approximation de Born-Oppenheimer

L' Hamiltonien défini à l'équation (I.2) est très complexe pour pouvoir travailler à la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1), on considère que l'on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons.

Les noyaux sont beaucoup plus lents (car plus gros) que les électrons d'environ 1800 fois. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux : les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux.

Pour les électrons, l'énergie cinétique des noyaux est négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est constant.

en écrivant en unités atomiques et en posant

$$R_{AB} = |R_A - R_B|, r_{iA} = |r_i - R_A|, r_{ij} = |r_i - r_j|,$$

Comme étant respectivement les distances entre les atomes A et B, l'électron i et l'atome A, les électrons i et j.

L' Hamiltonien électronique peut ainsi être écrit comme suite :

$$H_{el} = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.4)$$

Avec

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{N_a} \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (1.5)$$

On écrit

$$H_{el} |\Psi_{el}\rangle = E_{el} |\Phi_{el}\rangle \quad (1.6)$$

Les valeurs propres de l'Hamiltonien électronique correspondent aux énergies électroniques. Elles dépendent des coordonnées des noyaux :

$$E_{el} = E_{el}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (1.7)$$

Concernant la fonction d'onde électronique, elle dépend explicitement des coordonnées électroniques, et paramétriquement des coordonnées des noyaux :

$$\Phi_{el} = \Phi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad (1.8)$$

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_A^{N_a} \sum_{B>A}^{N_a} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.9)$$

Une fois les équations électroniques résolues, il est possible de résoudre le problème nucléaire. Comme les électrons bougent beaucoup plus vite que les noyaux, les coordonnées électroniques sont remplacées par leur valeur moyenne. L'Hamiltonien nucléaire pour le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons est donné par :

$$H_{nucl} = - \sum_A^{N_a} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}), \quad (1.10)$$

Dont les solutions décrivent les vibrations, rotations et translations d'une molécule [4].

I.1.3- Approximation d'Hartree -Fock

L'approximation orbitale décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas antisymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales ψ proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \dots & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.11)$$

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E_e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales ϕ_i . Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques ε_i associées aux fonctions d'ondes.

$$H^{HF} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (I.12)$$

Une solution exacte des équations HF, avec l'obtention des orbitales atomiques, est possible pour les atomes hydrogénoïdes. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes poly-électroniques [5,6].

I.2-Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT** pour *Density Functional Theory*)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de sa densité électronique [7].

I.2.1. Densité électronique :

Dans les sections précédentes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé: nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume d^3r , définissant ainsi la densité électronique ρ . En fait, les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où les électrons sont les plus probables. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde.

Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x,y,z). Cette quantité s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons N :

$$\begin{aligned} \rho(r \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(r) dr &= N \end{aligned} \quad (I.13)$$

Le système inhomogène est subdivisé en volume élémentaire d^3r , dans lesquels les électrons se comportent comme un gaz homogène de densité constante [8].

1.2.2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Une fois les différentes quantités calculées, il est maintenant nécessaire de poser les fondements de la DFT. Il ont été exprimés pour la première fois en 1964 par Hohenberg et Kohn, et se déclinent en deux théorèmes.

✓ Premier théorème :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être calculée, exactement en théorie, par le biais de la densité électronique de cet état fondamental.

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + v_{ext}[\rho], \quad (I.14)$$

Avec : $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique.

$V_{ee}[\rho]$ le potentiel d'interaction interélectronique.

et $v_{ext}[\rho]$ le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel extérieur :

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}_1) v_{ext}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + F_{HK}[\rho]. \quad (I.15)$$

✓ Second théorème

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. La densité des particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min}[\rho] \quad (I.16)$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle [9].

I.3-Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.17)$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire dv_1 de coordonnée r_1 étant $\rho(r_1)dv_1$, on a :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_1) dv_1}{R_{iK}} \quad (I.18)$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdv placées en deux points distants de r_{12} , soit :

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (I.19)$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité de présence en r_1 et en r_2 , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même.

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater (monoélectroniques). Ces orbitales de Kohn-Sham φ_i ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celle d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J .

L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est :

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle. \quad (I.20)$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\begin{aligned}
 E = & -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \\
 & + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2}{R_{iK}} dV_1 \\
 & + \sum_{i,j>i} \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2 \\
 & + E_{xc}[\rho(\vec{r})]
 \end{aligned} \tag{I.21}$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF ("Self Consistent Field") ou (champ self-consistant) : On utilise un potentiel Hartree-Fock qui consiste à mettre en jeu des orbitales sans paramétrisation. Le calcul s'arrête lorsque la convergence est jugée satisfaisante. On dit que le processus en cours est auto-cohérent.

Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai qui fournit directement l'énergie corrélée [10].

I.4- Les Pseudopotentiels

Afin d'éviter de calculer les orbitales de cœur qui ne participent pas directement aux liaisons atomique, on utilise la méthode du pseudopotentiel. Par exemple le Silicium possède 14 électrons en tout, l'utilisation d'un pseudopotentiel permet de « geler » la densité de cœur et de ne traiter que les 4 électrons de surface!

Cette méthode s'est affinée avec la capacité des moyens de calculs. Ainsi dans les premiers modèles de liaisons fortes, le but du pseudopotentiel était de mimer le potentiel pour un matériau donné, alors qu'en DFT, le pseudopotentiel est propre à chaque espèce atomique. Il reproduit le potentiel vu par les électrons extérieurs au cœur de l'atome. L'hypothèse sous-jacente étant que les électrons de cœur ne participent pas aux liaisons, ils sont dits « figés ».

Donc en DFT le pseudopotentiel total d'un matériau est la somme des pseudopotentiels atomiques. En théorie le pseudopotentiel d'un atome peut être transféré d'un matériau à un autre, en pratique il est préférable de vérifier que le pseudopotentiel n'apporte pas d'anomalie dans le

calcul. Ainsi l'introduction du pseudopotentiel $V^{psp}(\mathbf{r})$, qui se substitue à V^{ext} , modifie l'équation de Schrödinger

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + \left[\int \frac{\rho_v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho_v(\mathbf{r})] + V^{psp}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.22)$$

où ρ_v est la densité électronique de valence. Il est facile de voir que V^{psp} englobe le potentiel dû à ρ_c la densité de cœur [11].

I.5- Local Density Approximation (LDA)

L'approximation LDA est la plus simple et consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie donc lentement en fonction des coordonnées. Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange peuvent ainsi être utilisées.

Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac est de la forme

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.23)$$

Avec $C_X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}$.

La méthode $X\alpha$ proposée par Slater donne quant à elle

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2}\alpha C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.24)$$

avec α un paramètre empirique ajustable. La valeur $\alpha = 2/3$ permet de retrouver l'expression de Dirac. La valeur $\alpha = 3/4$ permet d'obtenir de bons résultats pour les atomes et les molécules.

L'énergie de corrélation $E_c[\rho]$ est nulle dans la méthode $X\alpha$.

Une fonctionnelle de corrélation E_c a été proposée par Vosko, Wilk et Nusair et par Perdew et Wang. Les paramètres contenus dans cette fonctionnelle ont été déterminés à partir de l'interpolation d'un ensemble de valeurs d'énergie de corrélation basées sur des calculs Monte Carlo quantiques. Cette fonctionnelle de corrélation est à utiliser en connexion avec E_X^{LDA} établie par Dirac [12].

1.6- Local Spin Density Approximation (LSDA)

La LSDA est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divisant en deux populations spin haut $\rho(\uparrow)$ et spin bas $\rho(\downarrow)$, l'énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (1.25)$$

$\epsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [13,14].

1.7- Generalized Gradient Approximation (GGA)

Cette méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Alors que les méthodes LDA et LSDA sont locales de par la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène, on incorpore ici des éléments non-locaux. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point. On écrit donc :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r}. \quad (1.26)$$

Il est possible de démontrer que l'échange exact présente, lorsque la distance entre les deux électrons r est très grande, une valeur limite : $\lim_{r \rightarrow \infty} \epsilon_X[\rho] = -\frac{1}{2r}$, alors que cette limite dans le cas de l'échange LDA tend exponentiellement vers zéro. Il a donc été développé des fonctionnelles qui permettent de retrouver les limites correctes, même s'il est difficile de développer des potentiels GGA permettant de retrouver la bonne limite.

Par exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans l'approche non-empirique de Perdew, Burke et Ernzerhof est :

$$\begin{aligned}
E_X^{PBE}[\rho] &= \int \rho \epsilon_X^{LDA}(\rho) F_X(s) d\mathbf{r}, \\
F_X(s) &= 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa}, \\
s &= \frac{|\nabla \rho|}{2k_F \rho}
\end{aligned} \tag{I.27}$$

Avec $\kappa = 0,804$, $b = 0,21951$, $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$.

La fonctionnelle de corrélation s'écrit :

$$\begin{aligned}
E_C^{PBE} &= \int d\mathbf{r} \rho [\epsilon_C^{LDA}(\rho) + H(t)], \\
H(t) &= \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \\
A &= \frac{\beta}{\gamma (\exp(-\epsilon_C^{LDA}/\gamma) - 1)}, \\
t &= \frac{|\nabla \rho|}{2k_S \rho},
\end{aligned} \tag{I.28}$$

avec $k_S = \sqrt{4k_F/\pi}$, $\beta = 0,066725$ et $\gamma = 0,031091$.

Les différents paramètres apparaissant dans les équations précédentes ne sont pas ajustés à partir de valeurs expérimentales, mais sont déterminés à partir de diverses conditions. Par exemple, lorsque la densité devient constante, le gaz d'électron homogène doit être retrouvé. Aussi, les comportements asymptotiques des énergies et des potentiels doivent être respectés. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres ont été données par Perdew et al [15].

Chapitre 2

Clusters et métaux de transition

II.1- Introduction sur les clusters

Les clusters sont des petits agrégats d'atomes ou de molécules liés par des forces qui peuvent être métalliques, covalentes ou de van-der-waals. Ils contiennent un nombre d'atomes qui peut aller de quelques atomes à quelques milliers d'atomes.

L'étude des clusters est devenue un champ de recherche très actif pendant la dernière décennie. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude des propriétés physicochimiques des clusters. L'intérêt de l'étude des clusters résulte de leurs champs d'applications importants. Les dimensions très petites donnent naissance à des propriétés largement différentes de celles des matériaux massifs.

Les clusters ont un comportement spécial, différent des solides, des liquides et des gaz. Ils peuvent être traités comme une nouvelle classe de matériaux. L'étude des propriétés physiques et chimiques des clusters est devenue, donc, un axe de recherche très intéressant et plusieurs chercheurs ont consacré leurs efforts à dévoiler les différentes caractéristiques qui peuvent être utilisées dans plusieurs applications technologiques récentes.

II.2- Des clusters de l'atome aux massifs :

Les clusters sont des agrégats d'atomes ou de molécules avec une répétition régulière de blocs de base construits d'une manière arbitraire. Les clusters peuvent être caractérisés par la formule :

$$X_n (3 \leq n \leq 10^{5-7}) \quad (\text{II-1})$$

Les molécules ont une structure et une composition facile à définir, forment aussi des systèmes avec un nombre d'isomères très réduit. Pour les clusters, même s'ils sont petits, un grand nombre d'isomères peut être remarqué.

Les propriétés des clusters sont complètement différentes de celles des matériaux massifs. Pour ces derniers, la structure de bandes d'énergies (niveaux énergétiques) permet la connaissance de leurs propriétés.

D'après les calculs de l'état solide, les spectres des électrons singuliers dans les solides se regroupent dans des bandes, chacune contient un continuum de niveaux énergétiques. Lorsque plusieurs atomes se rassemblent, le processus de dédoublement continu en produisant d'autres

niveaux qui se rapprochent les uns des autres. Il y a, donc, un passage du système de niveaux discrets vers le système de niveaux continus. Ce passage du discret vers le continu est un processus permanent.

En première approximation, les petits clusters peuvent être étudiés par des méthodes chimiques (comme les atomes) et les grands clusters nécessitent l'utilisation des techniques provenant de la physique du solide, des techniques plus sophistiquées sont indispensables lorsque la taille du cluster augmente. L'étude des clusters impose, donc, une classification de ces derniers selon leurs tailles.

II.3- Classification des clusters :

La structure de l'édifice atomique varie énormément en fonction de la nature des éléments chimiques et du nombre d'atomes « n » qui constituent le cluster. Il en résulte que les propriétés intrinsèques de ces nano grains sont principalement gouvernées par deux facteurs : leur taille et la nature chimique des éléments qui les composent. On peut, donc, classer les clusters selon deux approches différentes :

II.3.1- Classification selon la taille :

Le nombre d'atomes qui constituent le cluster a une influence directe sur sa taille.

Lorsque le nombre « n » augmente la taille du cluster augmente et vice versa. En considérant la fraction des atomes de surface aux atomes du volume, les clusters peuvent être classés comme suit

A- Les microclusters:

Le nombre d'atomes « n » varie entre 2 et 13. Leur diamètre est généralement inférieur à 1 nm. Dans ce type de cluster, on observe un changement drastique des propriétés en passant de n à n+1.

B - Les petits clusters :

Le nombre d'atomes constituant les clusters est compris entre 13 et 100, leur taille varie entre 1 nm et 3 nm et la fraction d'atomes superficiels aux atomes du volume est comprise entre 0.5 et 0.9.

C - Les grands clusters :

Pour ce type de clusters le nombre d'atomes est compris entre 100 et 2000 atomes ce qui donne une taille comprise entre 3 nm et 100 nm environ et une fraction d'atomes de surface aux atomes du volume inférieure à 0.5.

D - Les petites particules :

Lorsque le nombre d'atomes dans un cluster dépasse les 2000 atomes, ce dernier importe progressivement les propriétés du solide massif, et par conséquent, il ne sera plus traité comme un cluster mais comme une particule produisant les propriétés physiques du solide [16].

II.3.2- Classification selon le type de liaisons :

Pour un agrégat d'atomes identiques, le type de liaison est essentiellement fonction de la configuration électronique de l'élément chimique mis en jeu. En effet, la configuration électronique de chaque atome détermine le type de liaison qu'il pourra engager avec ses voisins. Ces liaisons peuvent être décrites à l'aide d'une base d'orbitales électroniques (s, p, d, f,.....) ou avec des orbitales hybrides constituées de combinaisons linéaires des orbitales précédentes. En considérant le type de liaison présent dans les clusters, on peut les classer en cinq classes :

Liaison de Van-Der-Waals : ce sont des liaisons caractéristiques pour les gaz rares.

Liaison métallique : ce sont des liaisons caractéristiques pour les métaux.

Liaison covalente : c'est une liaison qui caractérise les semi-conducteurs.

Liaison ionique : pour les halogénures des alcalins d'électronégativité considérable.

Liaison hydrogène : présente dans la molécule d'eau et dans les structures organiques.

II.4-Forme géométrique des clusters :

La forme géométrique du cluster dépend, bien sûr, des liaisons interatomiques. D'autre part, la liaison est une conséquence des effets électroniques et ionique existant entre les constituants du cluster. Comme exemple, on peut discuter brièvement deux types de formes géométriques : la forme résultant d'arrangement atomique et la forme inspirée des effets de la structure électronique.

II.4.1- Formes ioniques :

Les cas les plus clairs des potentiels atome-atome sont les gaz rares. L'interaction est purement de type Van-Der-Waals. Pour les clusters de plus de 7 atomes présentant une symétrie pentagonale, actuellement une bipyramide avec un anneau de 5 atomes couvert par deux atomes additionnels. Les clusters plus larges s'obtiennent par addition d'atomes de leurs cotés jusqu'à l'obtention d'un icosaèdre plus grand. Ceci conduit à une suite de clusters contenant 55, 147, 309, 561...atomes.

II.4.2- Formes induites électroniquement :

L'effet de la structure électronique joue un rôle crucial dans la forme géométrique des clusters. Il constitue une réalisation typique de l'effet Jahn-Teller. Ces derniers démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule.

Les molécules et les clusters peuvent changer leur forme et auront tendance à avoir un mécanisme efficace pour atteindre un état fondamental stable[17].

II.5- Propriétés des métaux de transition

II.5.1- Introduction

Les métaux de transition occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique, en effet ils sont largement utilisés comme la fabrication des supraconducteurs, la constitution des alliages, etc....

La haute conductivité de ces matériaux, les destine à des applications électrochimiques. On les utilise dans la fabrication des piles à combustibles et des détecteurs.

II.5.2- Présentation des matériaux

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états «d» partiellement remplis. Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d. Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états «s» commencent à être occupés avant que les états «d» ne se saturent. Ces états «d» dans les métaux de transition sont d'une

énergie comparable à celles des états «s» de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états «s» de valence et les électrons de cœur.

Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme Cr, Mo et W. leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique[18].

II.5.3- Généralités sur les métaux de transition :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales «d» qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ...

On appelle élément de transition, les éléments dont l'état atomique possède une couche «d» (métaux de transition) ou f (lanthanides, actinides) partiellement remplie.

[Ar]	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
[Kr]	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4d	1	2	4	5	5	7	8	10	10	10
5s	2	2	1	1	2	1	1	0	1	2
[Xe]	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
4f	0	14	14	14	14	14	14	14	14	14
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2

Il existe ainsi trois différentes séries de métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés. Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales «s» et «d». À partir de 6 électrons dans les orbitales d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

II.5.4- Propriétés physiques des métaux de transition :

A- Propriétés structurales :

Les métaux de transition ont tendance à suivre trois structures bien définies, cubique centrée (cc), cubique à faces centrées (cfc) et hexagonale compacte (hc). Les éléments des colonnes V_A et VI_A cristallisent dans la structure cubique centrée (cc), dont chaque atome est entouré de huit proches voisins. Les coordonnées dans la maille élémentaire sont : (0,0,0) ; (1/2,1/2,1/2), la distance

entre deux proches voisins est $a\sqrt{3}/2$, cette structure correspond au groupe spatial $F43m$ qui fait intervenir 24 opérations de symétries.

D'autres éléments de transition et plus particulièrement ceux de la huitième colonne du groupe des éléments de transition (Ni, Pd, Pt) cristallisent dans une structure cubique à faces centrées dont la base comporte des atomes ayant les positions :

$(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$ et $(0,1/2,1/2)$.

B- Propriétés électroniques :

Dans l'étude des métaux de transition, il convient d'étudier la structure électronique à partir de laquelle on détermine les caractéristiques du matériau notamment la largeur de la bande «d» et sa position.

Dans la structure cubique centrée la largeur de la bande «d» représente la différence d'énergie entre le niveau d'énergie H_{12} et H_{25} , tandis que pour la structure cubique à faces centrées elle se déduit par la différence des niveaux x_1 et x_5 . En général, la largeur de cette bande varie de 5 à 10 eV.

Une analyse détaillée des métaux de transition a montré l'existence d'importantes irrégularités, dans la densité d'états, nous notons :

Pour les métaux de transition, dont la phase d'équilibre est une structure cubique à faces centrées, l'existence d'un pic de densité d'états près du haut de la bande, explique la stabilité de la structure.

Tandis que pour les métaux de transition qui possèdent une phase d'équilibre cubique centrées, on note l'existence d'un minimum de densité d'états, séparant la bande «d» en deux parties, ce minimum est confirmé par les mesures de la chaleur spécifique. Il correspond physiquement à une fonction d'onde liante pour la demi-bande inférieure et une fonction antiliante pour la demi-bande supérieure, ceci se produit du fait que le couplage spin orbite entraîne un élargissement de la structure de bande sans modification du centre de gravité de $n(E)$, il peut même introduire une bande d'énergie interdite dans la densité d'états[19].

II.6 -Le cuivre

II.6.1- introduction

Le cuivre est un élément chimique de symbole **Cu** et de numéro atomique 29, Naturellement présent dans la croûte terrestre. le cuivre pur est le seul métal coloré apart l'or, il présente sur ses surfaces fraîches une teinte rose saumon, Il est aussi appelé le « métal rouge ». Le cuivre est un métal ductile possédant des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés.

II.6.2- propriété structural

Le cuivre cristallise dans un réseau de bravais : cubique à face centre (cfc).

Dimension de la cellule unitaire / pm:a=361.47

Groupe d'espace:Fm3m

II .6.3-Isotopes du cuivre

Le cuivre possède 29 isotopes connus, de nombre de masse variant de 52 à 80, ainsi que sept isomères nucléaires. Parmi ces isotopes, deux sont stables, ^{63}Cu and ^{65}Cu , et constituent l'ensemble du cuivre naturel dans une proportion d'environ 70/30. Ils possèdent tous les deux un spin nucléaire de 3/2. La masse atomique standard du cuivre est de 63,546 u.

Les 27 autres isotopes sont radioactifs et ne sont produits qu'artificiellement. Le plus stable des radioisotopes est ^{67}Cu avec une demi-vie de 61,83 heures. Le moins stable est ^{54}Cu avec une demi-vie d'environ 75 ns. La plupart des autres ont une demi-vie inférieure à une minute [20].

II.6.4-Information général sur le cuivre

A -Information sur le cuivre

Nom, symbole, numéro	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	Métal de transition
Groupe, période, bloc	11, 4, d
Masse volumique	8,96 g·cm ⁻³ (20 °C)
Dureté	3

Tableau (II.1) : Information général sur le cuivre

B- Propriétés atomiques

Masse atomique	63,546 ± 0,003 u
Rayon atomique (calc)	135 pm (145 pm)
Rayon de covalence	132 ± 4 pm
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 1
Etat(s) d'oxydation	2, 1
Oxyde	Faiblement basique
Structure cristalline	Cfc

Tableau (II.2) : Propriétés atomiques de cuivre

C-Propriétés physiques

État ordinaire	Solide
Point de fusion	1 084,62 °C (congélation)
Point d'ébullition	2 562 °C
Énergie de fusion	13,05 kJ·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	300,3 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	7,11×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	0,0505 Pa à 1 084,45 °C
Vitesse du son	3 570 m·s ⁻¹ à 20 °C

Tableau (II. 3) : Propriétés Physiques de cuivre

II.7-Le nickel**II.7.1-Introduction**

Le nickel est un élément chimique, de symbole Ni et de numéro atomique 28. Longtemps confondu avec l'argent ou le cuivre, il est aujourd'hui utilisé pour la confection de monnaie et en alliage dans l'industrie.

Le nickel est ferromagnétique aux températures ordinaires. Seuls trois autres éléments possèdent cette propriété: le fer, le cobalt et le gadolinium. Sa température de Curie est de 355 °C, ce qui signifie que le nickel solide est non magnétique au-dessus de cette température.

L'utilisation du nickel est très ancienne et l'on peut remonter jusqu'à 3500 av. J.C. Des bronzes trouvés en Syrie possèdent une teneur en nickel jusqu'à 2 %.

II.7.2-Isotopes du nickel

Le nickel possède 31 isotopes de nombre de masse variant entre 48 et 78, ainsi que sept isomères nucléaires. Il existe dans la nature sous la forme de cinq isotopes stables ou quasi stables : ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni et ^{64}Ni . Le plus abondant étant ^{58}Ni (abondance naturelle de 68,077 %). On lui attribue une masse atomique standard de 58,6934u. 26 radio-isotopes ont été caractérisés, le plus stable étant ^{59}Ni avec une demi-vie de 76 000 années, suivi de ^{63}Ni (100,1 années) et de ^{56}Ni (6,077 jours). Tous les autres radio-isotopes ont une demi-vie inférieure à 60 heures, et la plupart inférieure à 30 secondes

II.7.3- propriété structural

Le nickel cristallise dans un réseau de bravais cubique à faces centrées avec un paramètre cristallin de 0,352 nm, ce qui correspond à un rayon atomique de 0,124 nm.

II.7.4-Configuration électronique

L'atome de nickel possède deux configurations électroniques, $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ et $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$, qui sont très proches en énergie – le symbole $[\text{Ar}]$ désigne les électrons du cœur qui ont la configuration de l'atome d'argon—Il existe un désaccord au sujet de la configuration devant être considérée comme étant de plus basse énergie¹⁷. Les manuels de chimie indiquent la configuration électronique du nickel comme étant $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$, ou bien de façon équivalente comme étant $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Ce choix est en accord avec la règle de Klechkowski, qui prévoit que la sous-couche 4s sera remplie avant la 3d. Il est d'ailleurs confirmé expérimentalement que l'état de plus basse énergie est un niveau de la configuration $3d^8 4s^2$, à savoir le niveau $3d^8(^3F) 4s^2$, $J = 4$.

Cependant, chacune de ces deux configurations correspond à un ensemble d'états quantiques d'énergies différentes. Les deux ensembles d'énergies se recouvrent, et l'énergie moyenne des états de la configuration $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$ se trouve en fait inférieure à l'énergie moyenne des états de la configuration $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Pour cette raison, les publications de recherches au sujet des calculs de la structure atomique considèrent que la configuration électronique fondamentale du nickel est $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$ [21].

II.7.5- Informations général sur le nickel

A- Information sur le nickel

Nom, symbole, numéro	Nickel, Ni, 28
Série chimique	métaux de transition
Groupe, période, bloc	10, 4, d
Masse volumique	8,902 g·cm ⁻³ (25 °C)
Dureté	4
Couleur	Blanc argenté, reflet gris

Tableau (II.4) : Information général sur le nickel

B-Propriétés atomiques

Masse atomique	58,6934 ± 0,0002 u
Rayon atomique (calc)	135 pm (149 pm)
Rayon de covalence	124 ± 4 pm
Configurations électroniques	[Ar] 3d ⁸ 4s ² Ou [Ar] 3d ⁹ 4s ¹
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 16, 2
Etat(s) d'oxydation	2, 3
Oxyde	faiblement basique
Structure cristalline	Cfc

Tableau (II.5) : Propriétés atomiques de nickel

C-Propriétés physiques

État ordinaire	solide (ferromagnétique)
Point de fusion	1 455 °C
Point d'ébullition	2 913 °C
Énergie de fusion	17,47 kJ·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	370,4 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	6,59×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	237 Pa à 1 452,85 °C
Vitesse du son	4 970 m·s ⁻¹ à 20 °C

Tableau (II.6) : Propriétés physique de nickel

Chapitre III :

Description

du code de

Calcul SIESTA

III .1- Introduction

Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms) est un code (programme) développé par Soler et al, en 2002. Il est utilisé spécialement pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Il s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de densité standard avec l'approximation de densité locale (LDA) ou de gradient généralisé (GGA).

Il utilise des pseudopotentiels à normes conservées et une base constituée d'orbitales atomiques numérisées.

III .2- Descripteurs généraux de système

SystemLabel (chaîne) : un seul mot (20 caractères au maximum sans espaces) contenant le surnom du système, utilisé pour nommer les fichiers de sortie.

Sa valeur par défaut est siesta.

NumberOfSpecies (entier) : nombre d'espèces atomiques présents dans la simulation, mais avec des pseudopotentiels ou des ensembles de base différents.

Il n'y a pas de valeur par défaut, c'est l'utilisateur qui doit introduire cette variable.

NumberOfAtoms (entier) : nombre d'atomes présents dans la simulation.

Pas de valeur par défaut, l'utilisateur doit introduire cette variable.

ChemicalSpeciesLabel (bloc de data) : ce bloc spécifie les différentes espèces, leur assignant un nombre pour identification.

SIESTA reconnaît les différents atomes par leurs symboles atomiques respectifs.

AtomicMass (bloc de data) : il permet à l'utilisateur d'introduire les masses atomiques des différentes espèces utilisées dans le calcul, utilisé généralement dans la dynamique d'isotopes.

Si l'indexe des espèces est absent dans le bloc, la masse normale qui correspond au numéro atomique est supposée.

Si l'utilisateur n'introduit pas ce bloc, le programme choisit les masses atomiques naturelles pour toutes les espèces. Chaque espèce est caractérisée par une ligne contenant, en plus du numéro d'espèce (entier), un nombre désignant la masse atomique (réel).

Ici, l'ordre n'est pas important et s'il n'y a pas de nombre réel et/ou entier, la ligne sera ignorée par le programme.

NetCharge (réel) : spécifie la charge nette du système (en unités e). Pour les systèmes chargés, l'énergie converge lentement avec la taille de la cellule. Pour les molécules et

les atomes, un terme correctif de Madelung est appliqué à l'énergie pour faciliter la convergence avec la taille de la cellule (ceci s'applique uniquement pour les cellules CS, CC et CFC). Pour les autres cellules ou pour les systèmes périodiques, ce terme de correction ne s'applique pas et l'utilisateur est averti par le programme [22,23].

III.3- pseudopotentiels :

Pour chaque espèce atomique défini au fichier d'entrée (système.fdf), l'utilisateur doit introduire un pseudopotentiel atomique sous forme d'un fichier soit binaire (extension.vps) ou de type ASCII (extension.psf). Ces pseudo-potentiels sont lus au début de l'exécution.

Les fichiers des pseudo-potentiels doivent porter les mêmes noms prédéfinis dans les fichiers d'entrées.

Les pseudo-potentiels peuvent être générés en utilisant le programme ATOM se trouvant dans le répertoire siesta/pseudo/atom au package siesta [22,23].

III.4- Définition des bases:

PAO.BasisSize (chaîne) : Il définit des tailles habituelles de la base. Son effet apparaît uniquement lorsque le bloc PAO.Basis est absent. Les valeurs possibles sont :

- SZ ou MINMAL : base minimale ou simple- ζ .
- DZ : base à double zêta, dans l'arrangement défini par PAO.BasisType.
- SZP : base à simple- ζ en plus des orbitales polarisées.
- DZP ou STANDARD : même cas de DZ avec orbitales polarisées. Les orbitales polarisées sont structurées à partir de la théorie des perturbations et sont définies avec un moment magnétique angulaire minimal l tel qu'il n'y a pas d'orbitales occupées avec le même l dans la bande de valence dans la configuration atomique de l'état fondamental. Ce qui polarise la bande $l-l$ correspondante.

Sa valeur par défaut est : STANDARD

PAO.EnergyShift (énergie réelle) : la valeur du rayon de coupure pour l'orbitale de confinement. C'est l'énergie d'excitation du PAO due au confinement au rang fini. Il offre une procédure générale pour définir le rayon de confinement du PAO original (premier zêta) pour toutes les espèces garantissant la compensation de la base. Son effet apparaît uniquement lorsque le bloc PAO.Basis n'est pas présent ou lorsque les rayons spécifiés dans ce bloc sont nuls pour le premier zêta. On note que sa valeur est toujours positive.

Sa valeur par défaut est : 0.02 Ry

LatticeConstant (longueur réelle) : permet d'introduire le paramètre de maille du réseau cristallin.

Valeur par défaut : la taille minimale du système (supposée être une molécule) sans interactions inter cellulaires plus 10%.

LatticeParameters (bloc de data) : la méthode cristallographique pour spécifier les valeurs du réseau, sous forme de six nombre réels : trois modules des vecteurs a, b et c mesurés en unités de LatticeConstant et trois angles définis entre ces vecteurs α , β et α mesurés en degrés.

Sa valeur par défaut est :

1.0 1.0 1.0 90. 90. 90.

LatticeVectors (bloc de data) : les vecteurs de la cellule sont lus en mêmes unités que les paramètres du réseau. Ils sont lus comme une matrice CELL (ixyz, ivector), chaque vecteur s'écrit sur une ligne.

Sa valeur par défaut est :

1.0 0.0 0.0

0.0 1.0 0.0

0.0 0.0 1.0

Si LatticeConstant est pris par défaut, le bloc LatticeVectors reste diagonal mais pas nécessairement cubique.

SpinPolarized (logique) : variable logique qui permet le choix entre le calcul à spin polarisé

(.true.) ou non polarisé (.false.)

Sa valeur par défaut est : flase [22,23].

Chapitre IV :

Etude des propriétés
structurales et
électroniques des
clusters de Ni_{n+1} et de
 CuNi_n ($n=2-9$).

IV-1. Introduction

Les clusters de métaux de transition de faibles et moyennes tailles ont attiré depuis quelques années l'attention de la communauté scientifique à cause de leurs propriétés physiques qui s'avèrent plus intéressantes que celles des mêmes matériaux dans leurs états massifs. Le nombre important d'applications éventuelles de ce type de systèmes en nanotechnologie reflète cet intérêt particulier pour ces nouvelles espèces de matériaux. Les métaux de transition sont des espèces qui montrent beaucoup de variation de leurs propriétés à l'échelle de quelques atomes. L'objectif de ce travail est de décrire, par la voie de la simulation numérique, l'évolution des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes de nickel purs de tailles allant de 2 à 10 atomes. Ensuite, comparer l'évolution de ces propriétés lorsque ces systèmes sont dopés par substitution d'un atome de cuivre dans la structure de nickel pure initiale.

IV-2. Propriétés structurales :

Dans ce qui suit nous allons décrire les structures géométriques des clusters de nickel purs et ceux de nickel dopés au cuivre obtenues à l'issue de notre simulation. La relaxation a été effectuée par le code SIESTA dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour l'obtention des structures de plus basses énergies, le schéma est de considérer un grand nombre de structures de départ qu'on optimise en utilisant le code SIESTA. A la fin, sur la base de l'énergie de cohésion définie par la différence entre l'énergie totale du système dans laquelle on retranche l'énergie des atomes pris individuellement, on choisit la structure qui possède l'énergie de cohésion la plus élevée. Ici on présente uniquement les structures les plus stables obtenues pour chacune des deux espèces. Dans ce qui suit nous allons décrire les structures obtenues pour les clusters de nickel purs et de nickel dopé au cuivre.

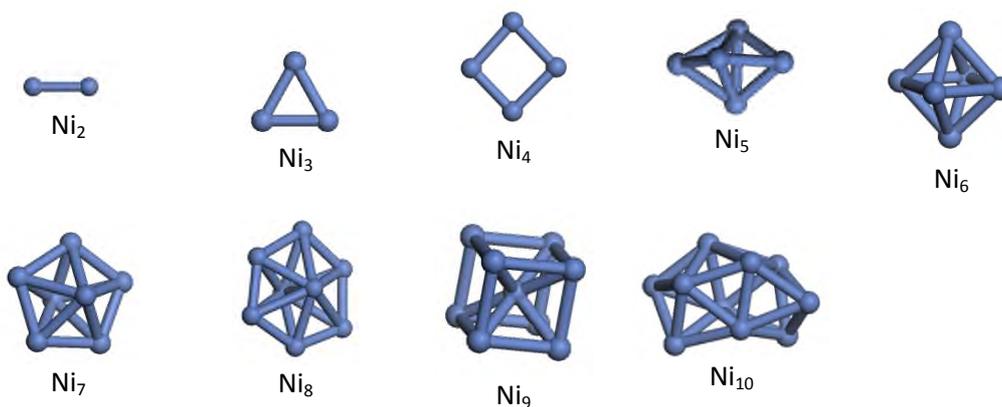


Fig IV. 01 : Structures de basses énergies des clusters de Ni_{n+1} ($n=1-9$).

Cluster de Ni_2

Deux atomes de nickel sont liés entre eux. L'énergie de cohésion est de 1,557033 eV/atome et son moment magnétique est de 3,98024 μ_B .

Cluster de Ni_3

Le cluster de Ni_3 forme un triangle avec une symétrie D_{3h} . L'énergie de cohésion est de 1,839653 eV/atome et son moment magnétique est de 4,03443 μ_B .

Cluster de Ni_4

Le cluster de Ni_4 forme un carré avec une symétrie D_{2h} . L'énergie de cohésion est de 2,238723 eV/atome et son moment magnétique est de 6,00000 μ_B .

Cluster de Ni_5

Le cluster de Ni_5 forme une bipyramide à base triangulaire avec une symétrie D_{3h} . L'énergie de cohésion est de 2,598982 eV/atome et son moment magnétique est de 7,99994 μ_B .

Cluster de Ni_6

Le cluster de Ni_6 forme un octaèdre composé des huit triangles équilatéraux avec une symétrie D_{3h} . L'énergie de cohésion est de 2,873077 eV/atome et son moment magnétique est de 8,00000 μ_B .

Cluster de Ni_7

Le cluster de Ni_7 forme une bipyramide pentagonale composée de dix triangles équilatères avec une symétrie D_{5h} . L'énergie de cohésion calculée est de 2,951275 eV/atome et son moment magnétique est de 8,00000 μ_B .

Cluster de Ni_8

Le cluster de Ni_8 forme une bipyramide hexagonale avec une symétrie D_{3h} . L'énergie de cohésion est de 2,922148 eV/atome et son moment magnétique est de 8,00007 μ_B .

Cluster de Ni_9

Le cluster de Ni_9 forme une structure cubique centrée (cc) avec une symétrie O_h . L'énergie de cohésion est de 2,857189 eV/atome et son moment magnétique est de 7,99972 μ_B .

Cluster de Ni_{10}

Le cluster de Ni_{10} forme une structure étirée compacte avec une symétrie C_2 . L'énergie de cohésion est de 3,174926 eV/atome et son moment magnétique est de 10,01027 μ_B .

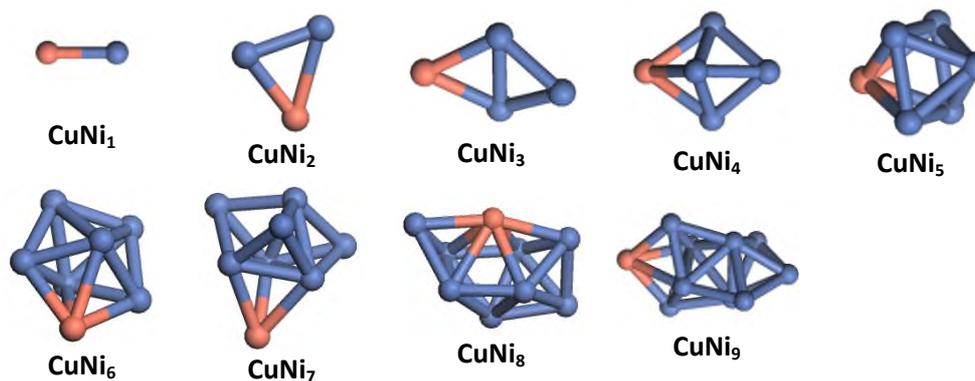


Fig IV. 02 : Structures de basses énergies des clusters de $CuNi_n$ ($n=1-9$).

Cluster de $CuNi_1$

Le cluster de $CuNi_1$ est formé de deux atomes lié entre eux. Son énergie de cohésion est de 1,306741 eV/atome avec un moment magnétique de 1,00113 μ_B .

Cluster de $CuNi_2$

Le cluster de $CuNi_2$ forme un triangle, Sa symétrie est C_s , son énergie de cohésion est de 1,635494 eV/atome et son moment magnétique de 3,00003 μ_B .

Cluster de $CuNi_3$

Le cluster de $CuNi_3$ forme deux triangles avec la même base et l'atome de cuivre se trouve à l'extrémité de l'un des ces deux triangles, Sa symétrie est C_s , son énergie de cohésion est de 2,134466 eV/atome et son moment magnétique de 5,00000 μ_B .

Cluster de $CuNi_4$

Le cluster de $CuNi_4$ forme une bipyramide à base triangulaire et l'atome de cuivre se trouve à l'extérieur, Sa symétrie est C_s , son énergie de cohésion est de 2,40277 eV/atome et son moment magnétique de 5,00028 μ_B .

Cluster de $CuNi_5$

Le cluster de $CuNi_5$ un octaèdre composée des huit triangles équilatères et l'atome de cuivre se trouve à l'extérieur, sa symétrie est C_{4v} . Son énergie de cohésion est de 2,692505 eV/atome et son moment magnétique de 7,00000 μ_B .

Cluster de $CuNi_6$

Le cluster de $CuNi_6$ forme une structure étirée avec l'atome de cuivre qui se trouve à l'extérieur, Sa symétrie est C_2 . Son énergie de cohésion est de 2,824429 eV/atome et son moment magnétique de 7,00000 μ_B .

Cluster de $CuNi_7$

Le cluster de $CuNi_7$ forme une structure étirée avec l'atome de cuivre qui se trouve à l'extérieur, Sa symétrie est C_s . Son énergie de cohésion est de 2,892114 eV/atome et son moment magnétique de 7,00000 μ_B .

Cluster de $CuNi_8$

Le cluster de $CuNi_8$ forme une structure étirée avec l'atome de cuivre qui se trouve à l'extérieur, Sa symétrie est C_1 . Son énergie de cohésion est de 2,942814 eV/atome et son moment magnétique de 9,00000 μ_B .

Cluster de $CuNi_9$

Le cluster de $CuNi_9$ forme une structure étirée avec l'atome de cuivre qui se trouve à l'extérieur, Sa symétrie est C_1 . Son énergie de cohésion est de 3,065087 eV/atome et son moment magnétique de 9,00000 μ_B .

IV-3. Propriétés électroniques:**IV-3-1. Energies de cohésion :**

L'énergie de cohésion (Binding energie) est l'un des paramètres les plus mesurés dans la physique des clusters. Les valeurs de cette énergie nous renseignent directement sur les stabilités des clusters correspondants. Les valeurs de l'énergie de cohésion varient d'un cluster à un autre. Ceci dépend de sa structure, des positions atomiques et des coordinations des atomes qui le constituent. Pour calculer ce paramètre dans le cas des clusters de nickel purs et de nickel dopé au cuivre, on utilise les formules suivantes :

$$Eb/atom (Ni_{n+1}) = ((n+1) E(Ni) - E(Ni_{n+1})) / n+1 \quad (IV-1)$$

$$Eb/atom (CuNi_n) = (n E(Ni) + E(Cu) - E(CuNi_n)) / n+1 \quad (IV-2)$$

Où $E(Ni)$ et $E(Cu)$ sont les énergies des atomes de cuivre et de nickel pris individuellement, $E(Ni_{n+1})$ et $E(CuNi_n)$ sont les énergies totales des clusters de nickel pure et de nickel dopé au cuivre respectivement. Les résultats de calculs des énergies de cohésion pour ces deux espèces sont reportés dans les tableaux IV-I et IV-II. L'évolution en fonction de la taille de ces énergies de cohésion, pour les clusters les plus stables, est représentée sur la figure (IV-3).

On remarque clairement que l'énergie de cohésion augmente avec l'augmentation de la taille du cluster et ceci pour les deux espèces étudiées dans ce travail. Ce qui nous renseigne sur l'augmentation de la stabilité des clusters durant le processus de croissance. Par ailleurs, on remarque que les énergies de cohésion des clusters de nickel purs sont généralement plus élevées que celle des clusters de nickel dopés au cuivre correspondants. Ceci peut avoir un lien direct avec la structure électronique des deux matériaux ; le cuivre dont la configuration électronique est $Cu : [Ar]3d^{10}4s^1$, met en jeu moins d'électron dans l'établissement de la liaison chimique comparativement au nickel de configuration électronique $Ni : [Ar]4s^23d^8$. Lorsque l'atome de cuivre

est placé en substitution à la place d'un atome de nickel il constituera un obstacle à la stabilité des clusters obtenus en réduisant le nombre d'électrons mise en jeu dans l'établissement de la liaison chimique. Ce qui explique la diminution de la stabilité et des énergies de cohésion des clusters de nickel dopés au cuivre comparativement à celles des clusters de nickel purs.

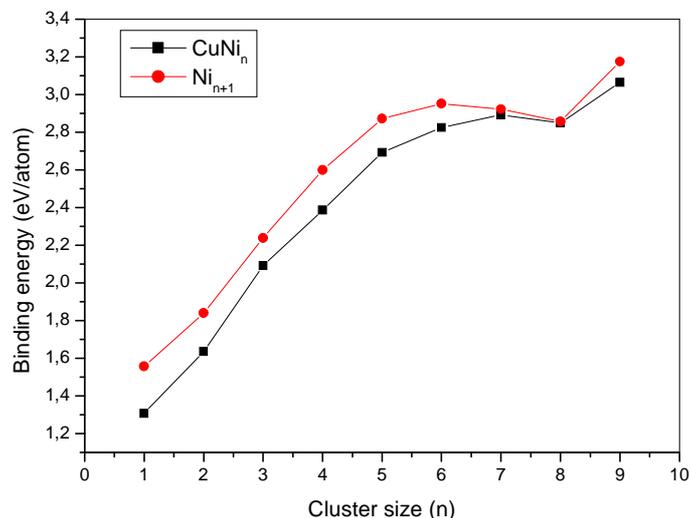


Fig. IV-03: Evolution de l'énergie de cohésion

en fonction de la taille des clusters de Ni_{n+1} et $CuNi_n$ ($n=1-9$).

n+1	Eb (eV/atom)	ΔE (eV) Up	ΔE (eV) Down	μ (μb)	Sym
1	1,557033	2,30973	0,77495	3,98024	$D_{\infty h}$
2	1,839653	0,23517	0,73755	4,03443	D3h
3	2,238723	2,12642	0,50481	6,00000	D2h
4	2,598982	1,64689	0,72263	7,99994	D3h
5	2,873077	2,39379	0,54054	8,00000	D3d
6	2,951275	1,45711	0,50912	8,00000	D5h
7	2,922148	0,43283	0,46977	8,00007	D3h
8	2,857189	1,66021	0,28327	7,99972	Oh
9	3,174926	0,59771	0,28602	10,01027	C2

Table IV-1 : groupe de symétrie, énergie de cohésion (eV/atome), HOMO-LUMO gap ΔE (eV), moment magnétique total μ (μb) pour les clusters de Ni_{n+1} ($n=1-9$).

n	Symmetry	Eb (eV/atom)	ΔE (eV) Up	ΔE (eV) Down	μ (μb)	VIP	AIP
1	$C_{\infty v}$	1,306741	1,40020	0,43320	1,00113	7,147293	6,797687
2	C_s	1,635494	0,36960	0,76898	3,00003	5,855748	5,465195
3	C_s	2,134466	1,27784	0,83651	5,00000	14,212785	5,792481
4	C_s	2,402776	0,66251	0,73511	5,00028	5,910904	9,249984
5	C_{4v}	2,692505	2,37951	0,61917	7,00000	6,091307	6,088006
6	C_{2v}	2,824429	1,44376	0,55918	7,00000	5,825159	5,789481
7	C_s	2,892114	1,82537	0,46548	7,00000	5,362973	5,253333
8	C_1	2,942814	0,94565	0,51070	9,00000	5,482847	8,207026
9	C_1	3,065087	1,04690	0,29134	9,00000	5,238458	5,129964

Table IV-II: groupe de symétrie, énergie de cohésion (eV/atome), HOMO-LUMO gap ΔE (eV), moment magnétique total μ (μb), potentiel d'ionisation vertical VIP (eV) et le potentiel d'ionisation adiabatique AIP (eV) pour les clusters de $CuNi_n$ ($n=1-9$).

IV-3-2. HOMO-LUMO Gaps:

Un autre paramètre aussi important, qui est l'équivalent du gap dans les matériaux massifs, est celui de l'HOMO-LUMO gap. Il est défini par la différence d'énergie entre le plus haut niveau occupé (HOMO) et le plus bas niveau non occupé (LUMO) du spectre des niveaux d'énergies du cluster. Il nous renseigne sur la stabilité d'une structure donnée et sur le degré de réactivité des structures avec les excitations du milieu extérieur. Les calculs dans ce travail sont faits avec prise en compte de la polarisation du spin. On obtient deux gaps pour chaque cluster : un gap en spin up et un autre en spin down.

Dans le cadre de ce travail, nous allons nous appuyer sur la définition basique d'un gap et qui stipule qu'il s'agit de l'énergie minimale nécessaire pour transiter un électron du niveau le plus haut occupé (HOMO) vers le niveau le plus bas non occupé (LUMO). Dans ce cas le gap de chacun des clusters étudiés est celui qui possède la valeur la plus faible entre celui du spin up et celui du spin down. Sur la figure (IV-4), on montre l'évolution du gap HOMO-LUMO en fonction de la taille des clusters de nickel purs et de nickel dopé au cuivre.

A l'exception des clusters de taille $n = 2$, on remarque que les valeurs des gaps HOMO-LUMO ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille. Ce qui nous informe sur l'augmentation de la réactivité chimique, avec le milieu extérieur, des clusters de grandes tailles. Le cluster de tailles faibles ($n = 1, 3, 4$ et 5) possède les plus grands HOMO-LUMO gaps. Ce qui nous renseigne sur la stabilité relativement importante de ces clusters car il faut fournir une énergie importante pour extraire un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO comparativement aux autres clusters. Les clusters de taille $2, 8$ et 9 possèdent les valeurs les plus faibles des HOMO-LUMO gaps ($< 0,3$ eV). Ce qui montre le caractère fortement métallique des clusters correspondants pour les deux espèces.

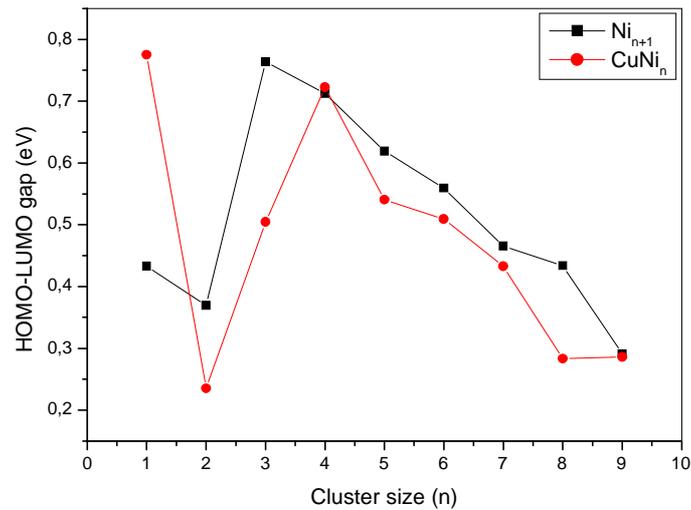


Fig. IV-04: Evolution, en fonction de la taille n , des gaps HOMO-LUMO pour les clusters de Ni_{n+1} et $CuNi_n$ ($n=1-9$).

IV-3-3. Deuxième différence d'énergie :

Dans la physique des clusters, un autre paramètre très important est souvent utilisé pour mesurer le degré de stabilité des structures de plus basses énergies les uns par rapport aux autres. On l'appelle la deuxième différence d'énergies des clusters donnée par la formule :

$$\Delta 2E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) \quad (IV-3)$$

Où $E(n+1)$, $E(n-1)$ et $E(n)$ sont les énergies totales des clusters de taille $n+1$, $n-1$ et n respectivement.

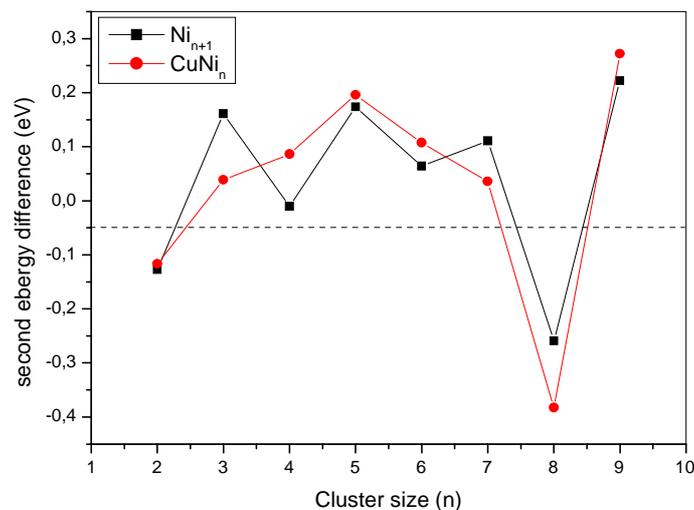


Fig. IV-05: Deuxième différence d'énergies pour les clusters de Ni_{n+1} et de $CuNi_n$ ($n=1-9$).

La figure (IV-5) montre la deuxième différence d'énergies des clusters, $\Delta 2E(n)$ en fonction de la taille. Des valeurs positives sont observées pour toutes les tailles à l'exception des tailles $n = 2, 8$. Ce qui signifie que la majorité des clusters de nickel pur et de nickel dopé au cuivre présentent de fortes stabilités dans cette gamme de taille. Cependant, on doit également noter que les différences d'énergies entre des tailles les plus stables et moins stables des clusters ne sont pas très grandes.

IV-3-4. Potentiel d'ionisation :

Pour décrire les résultats de cette section, il sera très utile de définir ces deux concepts de potentiels d'ionisation verticale et adiabatique. L'expérience a montré qu'un électron possédant une énergie de 50 eV et une vitesse de $4,2 \times 10^6$ m/s arrive à traverser des diamètres moléculaires de quelques angströms en un temps égale à 10^{-16} s. les vibrations les plus rapides observées sur les molécules sont 100 fois plus lentes. Par conséquent, on peut considérer que les positions des noyaux de la molécule ne changent pas pendant que l'électron se trouve dans son voisinage. Ainsi, lorsque le bombardement par des particules conduit à l'arrachement d'un électron, le processus se déroule sans changement significatif de la distance intermoléculaire. Par conséquent la structure de la molécule reste inchangée. L'énergie fournie dans ce processus d'arrachement est appelée potentiel d'ionisation vertical.

On définit aussi le potentiel d'ionisation adiabatique comme la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer les ions d'un système à leurs plus faibles niveaux vibrationnels. La probabilité d'une telle transition est généralement considérée comme étant très faible. Dans notre cas nous avons calculé les deux potentiels pour les clusters de nickel dopés au cuivre. Les résultats obtenus et leurs évolutions en fonction de la taille sont représentés sur la figure (IV-6).

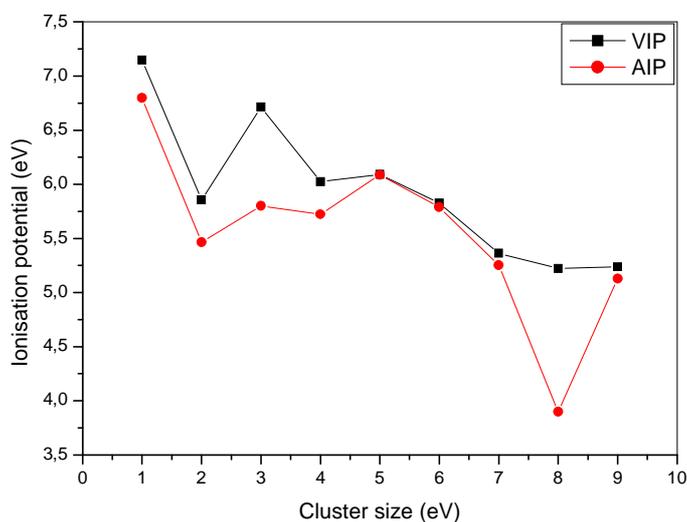


Fig. IV-06: Evolution en fonction de la taille n des potentiels d'ionisations vertical et adiabatique des clusters de $CuNi_n$ ($n=1-9$).

On remarque clairement sur cette courbe que le potentiel d'ionisation des clusters de $CuNi_n$ diminue lorsque la taille augmente. Ce qui signifie qu'il est plus facile d'extraire un électron dans un système contenant plusieurs atomes que lorsqu'on considère un système réduit. Des pics sont observés aux tailles $n= 1, 3$ et 5 . Ce qui signifie que les clusters de $CuNi_1$, $CuNi_3$ et $CuNi_5$ sont plus stables que les autres clusters de tailles voisines. Il est bien connu que dans la physique des clusters, le potentiel d'ionisation adiabatique est une mesure importante qui peut nous fournir des informations sur le caractère des liaisons établies dans un système ; lorsque le potentiel d'ionisation adiabatique devient faible, on se rapproche d'avantage du caractère métallique pour le système correspondant. Dans notre cas on remarque que le potentiel d'ionisation adiabatique diminue avec l'augmentation de la taille. Ce qui signifie que lorsqu'on se rapproche des grandes tailles on obtiendra de plus en plus des systèmes à caractère métalliques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons appliqué les techniques de calculs pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de nickel et de nickel dopés par un atome de cuivre. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code SIESTA.

Pour le cas des clusters de nickel purs, de taille n ($n = 2-10$), les structures de plus basse énergie obtenues sont complètement différentes de la structure du cristal massif et nous avons constaté que les énergies de cohésion augmentent avec l'augmentation de la taille des clusters.

Pour les valeurs des gaps HOMO-LUMO, elles ont tendance à diminué avec l'augmentation de la taille des clusters à l'exception de la taille $n = 2$.

Dans le cas des clusters de nickel dopés par un atome de cuivre CuNi_n ($n=1-9$), nous avons présenté une recherche sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques. Les géométries obtenues des clusters de nickel dopés sont très différentes de celles des clusters de nickel purs avec l'atome de cuivre qui occupe un emplacement à l'extrémité de la forme géométrique obtenue.

On remarque que les énergies de cohésion augmentent avec l'augmentation de la taille. Ce qui nous renseigne sur l'augmentation de la stabilité des clusters durant le processus de croissance et que les énergies de cohésion des clusters de nickel purs sont généralement plus élevées que celle des clusters de nickel dopés au cuivre correspondants.

Pour les valeurs des gaps HOMO-LUMO, elles ont tendance à diminué avec l'augmentation de la taille à l'exception du cluster de taille $n = 2$ comme pour le cas du nickel purs.

On remarque enfin que le potentiel d'ionisation des clusters de CuNi_n diminue lorsque la taille augmente.

Avec ces deux exemples de matériaux sous forme de cages nanostructurées à base de nickel et de nickel dopé avec du cuivre, nous avons pu apporter des éclaircissements sur le comportement des propriétés physiques de ces matériaux à l'échelle nanométrique.

Références

Références

- [1]Amine MEZNI, thèse de doctorat, Université Toulouse III-paul sabatier (2013)
- [2]S .IGHIT, K. SOUFIT, Mémoire de Master, Université A.MIRA de Béjaia (2014)
- [3]E. Schorödinger, Ann. Phys. 79, 361 (1926)
- [4]M. Born et R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 88-132 (1928).
- [6] V. Fock, Z. Phys., 61, 126-148.(1930).
- [7]N. M. Harrison, An Introduction to Density Functional Theory, CLRC, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, WA4 4AD.
- [8] P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique
- [9]p. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B 864, (1964)
- [10]W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and Correlation effects,»Phys. Rev. A140 1133, (1965).
- [11]Pierre-Yves Prodhomme , Thèse de doctorat, Université Grenoble(2008)
- [12]S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [13]P.M.Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp .1, (1967) 567.
- [14]N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B13, (1976) 5362.
- [15]J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [16]U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, volume 25 of Springer Series in Metal Science. 1993
- [17]H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Royal Soc. London A 161, 220 (1937).
- [18]A.Mamahan and R.C.Alberts, phys.Rev.31, 1909 (1985).
- [19]P. Soderlind. et R. Ahuja,B. Johansson. Phys. Rev. B50.5918 5 (1994).
- [20]<http://fr.wikipedia.org/wiki/cuivre>

[21]<http://fr.wikipedia.org/wiki/nickel>

[22]P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Phys. Rev. B (Rapid Comm.) 53, 10441 (1996).

[23]J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A.García, J. Junquera, P. Ordejón, and D.Sánchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matt. 14, 2745 (2002).