



Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité: Matériaux et nano-composites

Thème

Etude des propriétés électroniques et magnétiques des structures de P_{n+1} et de AlP_n de tailles faibles et intermédiaires

Présentée par

M^{lle} IHADJAREN Katia.

Soutenu le : 09/06/2016

Devant le Jury composé de :

Mostefaoui	Toufik	M.C.A	Président
Boufala	Khaled	M.C.B	Examinateur
Mahtout	Sofiane	M.C.A	Rapporteur
Amatousse	Nawel	M.C.A	Co-rapporteur

« Notre esprit n 'a pour limites que celles que nous lui reconnaissons »

Napoleon Hill

Remerciements

Ce travail s'inscrit comme un accomplissement logique de mon cursus universitaire et un début d'une autre expérience.

Je tiens à remercier Monsieur *MAHTOUT Sofiane* qui m'a apporté tout au long de ce travail un soutien précieux, pour la rigueur qui a guidé son encadrement et sa pédagogie.

Mention spéciale pour Madame *AMATOUSSE Nawel* qui m'a supporté durant mon mémoire. Je lui suis très reconnaissante de sa patience, de sa pédagogie, de ses conseils tant précieux et surtout de son temps.

Je remercie également les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce modeste travail et le temps passé à la lecture critique, Monsieur *MOSTEFAOUI Toufik* pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma soutenance ainsi que Monsieur *BOUFALA Khaled* pour l'honneur qu'il m'a fait en étant l'examineur.

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

Une pensée toute particulière à Meriem pour sa bonne humeur permanente et sa présence tout au long de cette année, sans oublier les membres de l'association Lahna smile.

TABLE DS MATIERES

Introduction générale	1
1 La théorie de la fonctionnelle de la densité et les pseudo-potentiels	
1.1 Equation de Schrödinger.....	2
1.2 Approximations Fondamentales.....	3
1.2.1 Approximation Born-Oppenhemier	3
1.2.2 Approximation de Hartree-Fock.....	4
1.3 La méthode LCAO.....	4
1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité	5
1.4.1 Théorèmes de Honberg et Kohn	5
1.4.2 Les équations de Kohn et Sham.....	6
1.5 La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	6
1.5.1 Approximation de la densité locale LDA.....	6
1.5.2 Approximation du gradient généralisé GGA.....	7
1.6 Modélisation moléculaire.....	7
1.6.1 Les pseudo-potentiels.....	7
1.6.2 La dynamique moléculaire	8
1.6.3 Les différentes méthodes de modélisations	8
1.7 Conclusion.....	10
2 Généralités sur le phosphore et l'aluminium	
2.1 Phosphore.....	14
2.1.1 Propriétés du phosphore.....	14
2.2 Aluminium.....	16
2.2.1 Propriétés de l'Aluminium.....	17
2.4 Motivation.....	18

3	Présentation du code de calcul SIESTA	
3.1	Le code Siesta.....	21
3.1.1	Exécution du code Siesta.....	22
3.2	Pseudo-potentiel	22
3.3	Fichier de données d'entrée... ..	22
3.4	Descripteurs généraux du système.....	23
3.5	Définition de base.....	24
4	Propriétés physiques des clusters P_{n+1} et AlP_n	
4.1	Étude structurale des clusters stables de P_n	28
4.1.1	Energie de cohésion et résultats du calcul.....	28
4.1.2	Propriétés structurales des clusters stables P_n	30
4.2	Études structurale des clusters stables d' AlP_n	37
4.2.1	Résultats du calcul.....	37
4.2.2	Propriétés structurales des clusters stables AlP_n	39
4.3	Conclusion sur les propriétés structurales	44
4.4	Propriétés électroniques des clusters P_n et AlP_n	45
4.4.1	Energie de cohésion	45
4.4.2	Gaps HOMO-LUMO.....	46
4.4.3	Potentiel d'ionisation.....	47
4.5	Propriétés magnétiques des clusters P_n et AlP_n	48
4.6	Conclusion sur les propriétés physiques.....	49

Introduction générale

Les nano-matériaux ont fait l'objet de multiples recherches et études et suscitent toujours l'enthousiasme au vu des résultats prometteurs obtenus dans plusieurs domaines de la physique, de la chimie et même de la biologie. Ces nouveaux matériaux sont conçus à l'échelle nanométrique. L'élaboration de matériaux nouveaux aux propriétés remarquables a été le défi majeur des scientifiques durant ces trente dernières années.

La motivation qui a poussé les chercheurs dans cette voie des nanotechnologies vient de leurs nombreuses applications recouvrant un large spectre de domaines allant de l'électronique et de l'optique au domaine bio-médical pour des applications de type vectorisation dans la thérapie génique par exemple ou dans les traitements anti-cancers. On leur trouve également des applications dans les industries aéronautiques et automobiles et dans l'industrie pétrolière.

Ces nanoparticules présentent des propriétés physiques différentes de celles des mêmes matériaux dans leur état massif. L'étude de leurs propriétés peut se faire à partir d'expériences ou par des méthodes purement théoriques. Parfois, on fait appel à des méthodes semi-empiriques basées sur des concepts théoriques et utilisant des paramètres mesurables expérimentalement. Les méthodes théoriques font appel aux lois de la mécanique quantique, de la physique du solide et aux calculs *ab initio* pour décrire le comportement énergétique des particules.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) associée aux calculs *ab initio* est la plus vulgarisée dans la discipline. Elle permet d'analyser les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques... etc de nos nanosystèmes par le biais de la simulation et de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

Dans le cadre de ce travail de master, nous nous proposons de faire une étude numérique, en utilisant des calculs DFT, des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de phosphore purs et dopés à l'aluminium dans la gamme de tailles allant de 2 à 15 atomes. Le choix de ces matériaux a été motivé par la rareté des travaux sur ce sujet et par l'espoir que les résultats de ce travail soient un support pour les prochaines études théoriques et expérimentales qui rentrent dans le même cadre.

Ce mémoire est composé de 4 chapitres. On entame le 1^{er} chapitre par un aperçu théorique sur le problème et les différentes approximations utilisées dans le but de simplifier son traitement. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera dans ce cadre décrite et développée.

Dans le second chapitre, on évoquera des généralités sur le phosphore et l'aluminium, qui sont les éléments clés de notre étude. Nous présenterons leurs propriétés à l'échelle atomique et à l'état massif. Une brève description du code de calcul SIESTA utilisé pour réaliser ce travail est présentée dans le 3^{ème} chapitre.

Le 4^{ème} et dernier chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats de la simulation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de phosphore purs et des clusters de phosphore dopés à l'aluminium. On conclura ce modeste travail par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité et les pseudo-potentiels

Sommaire

1.1 Equation de Schrödinger.....	2
1.2 Approximations Fondamentales.....	3
1.2.1 Approximation Born-Oppenhemier	3
1.2.2 Approximation de Hartree-Fock.....	4
1.3 La méthode LCAO.....	4
1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité	5
1.4.1 Théorèmes de Honberg et Kohn	5
1.4.2 Les équations de Kohn et Sham.....	6
1.5 La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	6
1.5.1 Approximation de la densité locale LDA.....	6
1.5.2 Approximation du gradient généralisé GGA.....	7
1.6 Modélisation moléculaire.....	7
1.6.1 Les pseudo-potentiels.....	7
1.6.2 La dynamique moléculaire	8
1.6.3 Les différentes méthodes de dynamique moléculaire.....	8
1.7 Conclusion.....	10

Dans ce chapitre, nous aurons un aperçu général sur l'approche ab initio à travers la DFT, une méthode quantique très répandue en théorie de la matière condensée. Elle permet de déterminer les propriétés structurales, électriques et dynamiques sans avoir à effectuer d'expériences sur les systèmes étudiés. En d'autres termes, la résolution de l'équation de Schrödinger se fait sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Il est ainsi possible de déterminer l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Nous illustrerons dans ce chapitre les bases de la DFT et les niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous introduirons également la notion de pseudo-potentiel.

1.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [1, 2, 3] permet de décrire par sa résolution les propriétés électriques d'un système de particules. Elle a pour forme :

$$H\psi = E\psi \quad (1.2)$$

Où :

H est l'hamiltonien, ψ la fonction d'onde et E l'énergie totale du système.

Dans le cas non relativiste et en l'absence de champs extérieurs, l'opérateur H s'écrit sous cette forme :

$$H = T_e + T_N + U_{ee} + U_{eN} + U_{NN} \quad (1.2)$$

T_e est l'énergie cinétique de tous les électrons

T_N est l'énergie cinétique de tous les noyaux

U_{ee} est la somme des énergies d'interaction répulsive électrons-électrons

U_{eN} est la somme des énergies d'interaction attractive électrons-noyaux

U_{NN} est la somme des énergies d'interaction répulsive noyaux-noyau

1.2 Approximations Fondamentales

Tout comme l'Hamiltonien, la fonction d'onde ψ doit dépendre des coordonnées électriques \vec{r} et nucléaires \vec{R} :

$$H(\vec{r}, \vec{R}) \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.3)$$

Cela complique grandement la résolution de l'équation de Schrödinger d'où l'utilisation d'approximations fondamentales.

1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [5,4] facilite le calcul des fonctions d'onde et des niveaux d'énergie. Elle est basée sur la grande différence d'inertie entre les électrons et les noyaux. Le mouvement des électrons peut ainsi être découplé de celui des noyaux.

Tenant compte de cette approximation électrostatique, l'Hamiltonien d'un système de particules s'écrit :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{eN} \quad (1.4)$$

Le problème se réduit à un problème purement électronique :

$$H^s = H^e = \sum_i h_i + U_{ee} \quad (1.5)$$

h_i est l'Hamiltonien monoélectronique.

Grace à l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut étudier le mouvement des électrons en considérant la structure des noyaux fixe.

1.2.2 Approximation de Hartree-Fock (Les équations de Hartree-Fock)

Les équations de Hartree-Fock [5,6, 7] ont été obtenues en 1930 à partir de la méthode du déterminant de Slater [8] combinée à l'approximation de Born-Oppenheimer.

Pour une fonction d'onde donnée, chaque électron est décrit par une spinorbitale qui est une fonction de la répartition spatiale de l'électron et de son spin. Dans le cas d'un système polyélectronique à N électrons, la fonction d'onde totale du système prend la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1) & \cdots & \psi_n(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \cdots & \psi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

$\psi_n(r_n)$ est la spinorbitale et r_n les coordonnées d'espace.

L'opérateur H contient toutes les informations sur les interactions agissant sur les électrons. On peut calculer l'énergie du système en écrivant :

$$E = \int \psi H \psi \quad (1.7)$$

ψ est le déterminant de Slater [8].

Afin d'obtenir l'énergie du système, on doit calculer un très grand nombre d'intégrales pour chacune des interactions entre électrons. On aboutit aux équations de Hartree-Fock en appliquant alors le principe variationnel. Mais avant cela, introduisons d'abord l'opérateur de Fock F qui vérifie :

$$F|\psi_i\rangle = \sum_j^N \epsilon_{ij} |\psi_j\rangle \quad (1.8)$$

ϵ étant la valeur propre (pseudo énergie de l'orbitale i)

Pour déterminer les solutions ψ , on utilise une transformation unitaire de la fonction d'onde. L'opérateur de Fock étant invariant à cette transformation, on obtient les équations dites de Hartree-Fock :

$$F|\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (1.9)$$

Le problème est de trouver les solutions propres de l'équation aux valeurs propres pour lesquelles l'opérateur F est défini par les fonctions d'onde $|\psi_i\rangle$.

Dans l'approximation de Hartree-Fock, on considère l'interaction électronique comme un champ moyen. Les méthodes basées sur les équations de Hartree-Fock ne prennent pas en considération l'importance des effets de corrélations électroniques.

1.3 La méthode LCAO (Combinaison linéaire des orbitales atomiques)

Elle exprime une orbitale moléculaire (MO) comme une combinaison linéaire des orbitales individuelles atomiques pour la molécule :

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \phi_i \quad (1.10)$$

n représente le nombre d'orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire. On peut calculer les valeurs des coefficients C_i par le principe de variation.

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une méthode quantique fondée sur des principes de la physique quantique. C'est une méthode récente, bien connue en chimie quantique et en physique du solide. Le but de la DFT est de déterminer les grandeurs physiques et quantiques d'un système donné (solide, molécule...), afin de définir sa structure électronique, son énergie d'ionisation, son gap.....etc. A l'inverse de l'approximation de Hartree-Fock, la DFT présente l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . L'équation de Schrödinger est ainsi simplifiée par la DFT. Le fondement de cette théorie consiste à réécrire un problème d'ordre quantique à N particules en un problème monoparticule avec ρ comme seule variable.

1.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe de la DFT est fondé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [13, 14,15]. Après avoir corrigé la théorie de la DFT proposée par Fermi et Thomas [17], ils énoncent dans leur article publié en 1964 ces 2 théorèmes :

Le 1^{er} théorème : lorsqu'un système de particules (N électrons) sont en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, les propriétés physiques et principalement l'énergie totale de l'état fondamental sont une fonctionnelle unique de la densité ρ (fonction universelle). Cela est vrai si et seulement s'il n'y a pas de dégénérescence de l'état fondamental. Cette fonctionnelle $F[\rho]$ est indépendante de $V_{ext}(r)$.

L'énergie totale du système électronique s'écrira comme suit :

$$E = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (1.11)$$

Avec:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U_{ee}[\rho(r)] \quad (1.12)$$

Le 2^{eme} théorème : La densité de charge qui minimise l'énergie totale du système correspond à la densité ρ_0 de l'état fondamental.

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (1.13)$$

Connaissant $F(\rho)$, il sera aisé d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel donné. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous donnent cependant aucune information sur la forme de la fonctionnelle universelle $F(\rho)$.

1.4.2 Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham [14, 15, 17] sont basées sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le principe est de remplacer un système à N électrons en interaction par un système fictif de particules sans interactions évoluant dans un potentiel extérieur effectif V_{ext} .

La densité de charge électronique s'exprime en fonction des fonctions d'ondes ψ_i comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (1.14)$$

La densité du système sans interaction est aussi celle de Hohenberg-Kohn

$$\rho_{SI}(r) = \rho_{H-K}(r) \quad (1.15)$$

L'équation de Schrödinger est réécrite de la manière suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (1.16)$$

avec

$$V(r) = V_{ext}(r) + V_{XC}(r) + V_H(r) \quad (1.17)$$

Où $V(r)$ est le potentiel effectif, V_{ext} décrit l'interaction coulombienne électrons-noyaux et noyaux-noyaux, V_{XC} représente l'effet de l'échange et de corrélation et V_H est le potentiel de Hartree (interactions coulombiennes classiques entre les électrons).

1.5 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le terme d'échange –corrélation [14, 15, 18] apparaissant dans l'équation (1.17) est une inconnue. L'énergie correspondante est une fonctionnelle de la densité. Vu que l'on n'a aucune indication sur son expression, on a souvent recours à des approximations. Parmi les plus connues, on cite l'approximation de la densité locale et celle du gradient généralisé.

1.5.1 Approximation de la densité locale LDA

Cette approximation [14, 18, 19] est basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons où l'on considère que la densité varie très lentement (localement). L'énergie d'échange – corrélation s'écrit dans ce cas comme suit :

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \epsilon_{XC}(r) \rho(r) dr \quad (1.18)$$

ϵ_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation pour un électron d'un gaz homogène.

La LDA décrit seulement l'état fondamental et non les états excités. Pour des systèmes à forte corrélation, la LDA ne permet pas de décrire avec exactitude les propriétés physiques du système.

1.5.2 Approximation du gradient généralisé GGA

La GGA [14, 15, 18, 19] décrit l'énergie en fonction de la densité locale électronique $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla(\rho)$. Le système est en effet inhomogène et la densité possède en général une variation spatiale,

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (1.19)$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est la fonction d'échange-corrélation. Elle dépend de la densité électronique et de son gradient.

La GGA apporte des résultats meilleurs que la LDA pour les énergies, la valeur du gap...etc. Cependant, la GGA comme la LDA est peu fiable pour des systèmes à forte corrélation.

1.6 Modélisation moléculaire

Elle englobe de nombreuses méthodes servant à décrire le système et ses interactions. Nous avons vu que résoudre l'équation de Schrödinger est quasiment impossible vu le nombre de variables mises en jeu. L'approximation de Born-Oppenheimer a permis de séparer le problème en ses composantes nucléaire et électronique mais cela ne simplifie que peu le problème. Dans les années trente, Fermi a introduit la notion de Pseudo-potentiel [22, 24, 25].

1.6.1 Les pseudo-potentiels

Nous avons d'un côté les électrons de cœur dont l'effet sur les états électroniques est minime (chimiquement inertes) et d'un autre côté, les électrons de valence qui eux participent aux réactions. Un modèle est ainsi établi, le noyau et les électrons de cœur forment le potentiel effectif (pseudo-potentiel) agissant sur les électrons de valence. Ce concept permet de réduire le nombre d'équations à résoudre.

Les pseudo-potentiels ab initio

Ce sont des pseudos potentiels modernes dits à norme conservée. Ils s'obtiennent par un calcul DFT pour un atome libre, plus précisément par inversion de l'équation radiale de Schrödinger. La pseudo-fonction d'onde est ainsi paramétrée.

1.6.2 La dynamique moléculaire

C'est une méthode puissante qui est souvent utilisée en chimie quantique pour passer du microscopique au macroscopique. On simule le mouvement des atomes d'une molécule en augmentant la température au cours du temps. L'énergie cinétique qui apparaît suite au mouvement des atomes peut être obtenue en intégrant les équations du mouvement de Newton $F = ma$. Les forces appliquées aux atomes sont les dérivées du potentiel moléculaire. Cette simulation se fait donc par des lois de la mécanique classique.

Les atomes sont modélisés par des boules de mousse en mouvement, électrostatiquement et reliées par des ressorts. La force varie suivant les positions des atomes. Pour la calculer, on utilise de petits pas d'intégration.

L'énergie cinétique se calcule selon la formule :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (1.20)$$

Et l'on obtient après la température à partir de cette expression :

$$E_c = \frac{K_b T}{2} (3N - N_c) \quad (1.21)$$

N_c est le nombre de contraintes

K_b , la constante de Boltzmann

$3N - N_c$ est le nombre total de degrés de liberté

Afin de connaître la position d'un atome à l'instant $t + \Delta t$, on intègre les expressions de son accélération puis de sa vitesse. La trajectoire est partagée en une série d'états pour des intervalles de temps très courts, leur longueur définissant le pas d'intégration Δt . Cela nous donnera la trajectoire de l'atome en fonction du temps.

1.6.3 Les différentes méthodes de dynamique moléculaire

Afin de calculer la distribution électronique pour un ensemble fixe de nucléons, la chimie quantique ab initio utilise des principes fondamentaux pour minimiser les énergies et la géométrie peut alors être optimisée. Pour cela, plusieurs méthodes peuvent être suivies.

Dans le but de trouver le minimum de l'énergie E , il faut parcourir tout l'espace des variables indépendantes et ceci est impossible au vu de leur nombre.

Les méthodes qui vont suivre ne nous permettent de trouver que des minimums locaux. Elles ont toutes un point en commun, celui de commencer par un point de la surface et de descendre vers le minimum le plus proche qu'il soit local ou absolu. Elles utilisent des algorithmes interactifs.

La méthode de plus grande pente (steepest descent)

En 1965, Wiberg a conçu le premier programme de minimisation pouvant effectuer une optimisation de géométrie. Il a utilisé pour cela la méthode de la plus grande pente. On calcule d'abord l'énergie correspondant à une géométrie, puis on déplace chaque atome individuellement selon ses trois coordonnées cartésiennes et l'on recalcule l'énergie après chaque déplacement. On calcule ainsi la dérivée première uniquement. On déplace ensuite tous les atomes sur une distance qui dépend de (dE/dri) , et on obtient un algorithme qui suivra la direction imposée par les forces interatomiques dominantes en recalculant le gradient en ce point. On remarquera que la nouvelle direction de descente est perpendiculaire à la précédente. On peut arrêter les itérations arbitrairement dès que l'on atteint une valeur du gradient suffisamment petite (de la fonction énergie), que le nombre de cycles est jugé assez grand, que les paramètres varient trop faiblement ou que le temps alloué pour le calcul est dépassé. Ce programme est efficace pour supprimer les mauvais contacts ou les principaux problèmes stéréochimiques qui existent dans les coordonnées brutes d'une structure cristalline ou modélisée, tout en perturbant très peu cette dernière. On peut aussi faire varier l'angle de rotation autour d'une liaison. Si l'énergie diminue, on augmente le pas car on ne peut plus aller alors vers un minimum. Si d'autre part l'énergie augmente, on diminue le pas en examinant des changements plus petits.

La méthode du gradient conjugué

Le minimiseur Wiberg est un minimiseur à gradients conjugués. De même principe que la méthode de plus grande pente, cette méthode converge mieux que la précédente pour une surface d'énergie quadratique à $3N$ variables (elle converge en $3N$ pas). Efficace mais coûteux en temps de calcul, l'intérêt de cet algorithme est d'éviter un comportement oscillatoire autour du minimum et d'accélérer la convergence. Il se révèle cependant moins efficace pour des structures qui présentent beaucoup de mauvais contacts, telles que les structures moyennées sur la trajectoire d'une dynamique moléculaire.

La méthode Newton Raphson

Elle permet de trouver le minimum d'une fonction en l'approchant par son développement de Taylor au deuxième degré (approximation quadratique). On évalue alors non seulement le gradient, mais aussi la dérivée seconde. La méthode consiste à chercher à chaque pas le minimum. Elle évalue les dérivées secondes de l'énergie moléculaire par rapport aux paramètres géométriques et converge donc plus rapidement. Ainsi, le gradient de la courbe de potentiel à un point donné est déterminé en évaluant l'énergie puis en changeant légèrement la géométrie d'une quantité dr . L'énergie est alors recalculée et la différence d'énergie entre les

deux points est utilisée pour déterminer le gradient dE/dr . On suppose que la distance du minimum est proportionnelle à dE/dr et que la géométrie est altérée pour obtenir la prochaine structure, laquelle devrait être plus près du minimum. On s'aperçoit donc du gros défaut de cette méthode: le résultat global obtenu peut être aussi bien un minimum qu'un maximum. Pour remédier à cela, on utilise quelques étapes de la méthode de plus grande pente.

1.7 Conclusion

Il existe toute une hiérarchie de modèles plus ou moins sophistiqués pour le calcul de la structure électronique des solides, qui sont plus ou moins la solution exacte du problème. Ils sont basés sur différentes approximations.

Actuellement, il existe un grand nombre de fonctionnelles d'échange et de corrélation vu qu'aucune ne s'est révélée meilleure. Si l'on veut obtenir des résultats des plus pertinents, on doit connaître la structure de chacune de ces fonctionnelles afin de choisir celle qui convient le mieux au calcul.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Schrödinger, Ann, Phys, 79, 361, 1926.
- [2] Michel. Bitbol, Mécanique Quantique une Introduction Philosophique, P175. Flammarion, 1997.
- [3] Zhen. Guo, Li.Tan, Fundamentals and Applications of Nanomaterials, P12. Artech House, 2009.
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann, Phys 84, 457, 1927.
- [5] Claude. Aslangul, Mécanique Quantique 2 Développements et Applications à Basse Energie, P1037, 1255. De Boeck, 2008.
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos : SOC. 24, 1928.
- [7] <http://theochemlab.asu.edu/teaching/phy571/supp14.pdf>
- [8] J. C. Slater, The Theory Of Complex Spectra, Phys. Rev. 34, 1293.
- [9] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. SOC.26.
- [10] Michel. Guymont, Structure de la Matière Atomes, Liaisons Chimiques et cristallographie. Belin, 2003.
- [11] http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2009_Limoges_Trouillas_Chap3Methodes/co/03-3-1-equation-de-base.html
- [12] Robert. G. Parr, Shridhar. Garde, and Libero J. Bartolotti, Local Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina Contributed by Robert G. Parr, February 26, 1979.
- [13] P.Hohenberg and W.Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, phys. Rev. 136, B864, 1964.
- [14] Simone Raoux, Matthias wuttig, Phase Change Materials Science and Applications. P18, 20, 22. Springer Science+Business Media, LLC, 2009.
- [15] Soumia Lardjane, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.
-

- [16] E. Teller, On the Stability of Molecules in the Thomas Fermi Theory, *Rev. Mod. Phys.* 34, 627, 1962.
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
- [18] Nicolas Onofrio, Modélisation de l'interaction d'échange par la théorie de la fonctionnelle de la densité couplé au formalisme de la symétrie brisée. Université de Grenoble, 2011.
- [19] <http://uel.unisciel.fr/chimie/modelisationII/>
- [20] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 1928.
- [21] W. Pauli, *Phys. Rev.* 58, 719, 1940.
- [22] Chahira Hajlaoui, Etude des propriétés Structurale électronique des nano fils semiconducteurs. Université européenne de Bretagne, 2014.
- [23] BENBERKANE Nadia. Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques d'une bi-couche graphène-hBN. Université A.MIRA-Bejaia département de physique, 2015.
- [24] Mark Silver, Application of the Pseudopotential Method to the Theory of Semiconductors, Department of Physics, University of Surrey, 1991.
- [25] Saidani Nadia, Etude des potentiels effectifs interioniques de paire dans des alliages intermétallique à $n \geq 2$ composant par la méthode pseudopotentiel, Université MOULOUD MAMMERI DE Tizi-ouzou département de physique, 2011.
-

CHAPITRE 2

Généralités sur le phosphore et l'aluminium

Sommaire

2.1 Phosphore.....	14
2.1.1 Propriétés du phosphore.....	14
2.2 Aluminium.....	16
2.2.1 Propriétés de l'Aluminium.....	17
2.4 Motivation.....	18

Le 13^{ème} élément connu du tableau périodique a été découvert en 1669 par pur hasard par un alchimiste du nom de Brand. Ce dernier, en s'obstinant à chercher la pierre philosophale, découvrit le phosphore. Le phosphore se présente sous quatre formes cristallines de couleurs différentes (blanche, rouge, noire, violette). Il se trouve pur dans la roche phosphatée. A l'état naturel, on le trouve souvent lié à d'autres éléments chimiques. Dans l'obscurité et exposé à l'air, le phosphore émet de la lumière, d'où son nom. Aux 20^{ème} et 21^{ème} siècles, le phosphore est largement utilisé dans l'industrie militaire, l'industrie alimentaire, dans l'agriculture...etc.

A l'état naturel, le phosphore se trouve dans les phosphates minéraux insolubles. Les gisements les plus importants au monde sont le Maroc, la Chine, l'Afrique du sud et les Etats-Unis.

Découvert tardivement, l'aluminium est généralement combiné avec d'autres éléments chimiques. Il est très difficile de le décomposer, il existe cependant différents procédés d'extraction. L'aluminium joue un rôle important dans l'industrie dans son état pur ou sous forme d'alliage. Il est apprécié pour ses propriétés physiques, en particulier pour sa résistance à la corrosion et sa légèreté. Il est également utilisé pour la datation par isotopes.

2.1 Le phosphore

Le phosphore est un métalloïde appartenant au groupe des pnictogènes. Il peut se présenter sous trois variétés allotropiques différentes et il a un seul isotope naturel de masse atomique 31.

Le phosphore est un solide blanc ambré qui cristallise dans le système cubique. Phosphorescent, inflammable et toxique, exposé à la lumière (ou au chauffage), il prend une couleur rouge thermodynamiquement plus stable. Il devient amorphe en le chauffant à 530°C.

Une autre variété allotropique du phosphore qui présente des similitudes avec la structure du graphite (noir, conducteur d'électricité, feuilleté) est obtenue par chauffage sous haute pression du phosphore blanc. Il est utilisé pour créer des circuits électroniques [1, 2, 3].

2.1.1 Propriétés du phosphore

Sa couche externe a pour structure $3s^2, 3p^3$, chaque électron p étant célibataire. Il a un seul isotope possédant seize (16) neutrons. Le phosphore existe sous la forme moléculaire P_4 où les 4 atomes sont situés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

Il se combine à la plupart des métaux à température plus ou moins élevée pour donner du phosphore métallique. Il possède une faible électronégativité.

Les propriétés physicochimiques du phosphore sont regroupées dans le tableau qui suit :

Tab 2.1- les principales caractéristiques du phosphore

Nom, symbole, numéro atomique	Phosphore, P, 15
Groupe, période, bloc	15, 3, p
Masse volumique (g. cm^{-3})	1.82
Masse atomique	30.739
Volume molaire (cm^3/mol)	17.02
Configuration électronique	[Ne] $3s^2 3p^3$
Densité (g/cm^3)	1.82 (293k)
Rayon atomique	1.23 Å
Etat d'oxydation	$\mp 3, 5$
Structure cristalline	Cubique centré
Point de fusion	44.15°C
Point d'ébullition	280.5°C
Enthalpie de fusion (KJ/mol)	0.657
Enthalpie de vaporisation (KJ/mol)	12.4
Potentiel d'ionisation (eV)	1 ^{er} 10.48 2 ^e 19.76 3 ^e 30.20
Conductivité électrique (s/m)	1.0×10^{-9}
Electronégativité	2.19

2.3 L'aluminium

L'aluminium appartient à la famille des métaux pauvres. En abondance dans la croûte terrestre, d'un aspect argenté, on le trouve généralement combiné avec 270 minéraux différents. Vu qu'il est trop réactif, il ne peut exister à l'état natif dans le milieu naturel. Il possède 22 isotopes [4, 5, 6]. Les principales caractéristiques de l'aluminium sont résumées dans le tableau suivant :

Tab 2.2 - les principales caractéristique de l'aluminium

Nom, symbole, numéro atomique	Aluminium, Al, 13
Groupe, période, bloc	13,3, p
Masse volumique (g. cm^{-3})	2,6989
Masse atomique	26,9815
Volume molaire (cm^3/mol)	$10,00 \cdot 10^{-6}$
Configuration électronique	[Ne] $3s^2 3p^1$
Densité (g/cm^3)	2.7
Rayon atomique (pm)	125
Etat d'oxydation	+3
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Point de fusion	660,323 °C
Point d'ébullition	2519 °C
Enthalpie de fusion (KJ/mol)	10,79
Enthalpie de vaporisation (KJ/mol)	294
Potentiel d'ionisation (eV)	1 ^{er} 5,98 2 ^e 18,82 3 ^e 28,44
Conductivité électrique (s/m)	$37,7 \cdot 10^6$
Electronégativité	1,61
Vitesse du son (m/s)	6400 à 20°C
Coefficient de dilatation linéaire (k^{-1})	$21 \cdot 10^{-6}$ à $25 \cdot 10^{-6}$
Module de Young (Gpa)	69
Susceptibilité magnétique	$2,2 \cdot 10^{-5}$

2.3.1 Les propriétés physiques de l'aluminium

a) Les propriétés électriques

C'est un très bon conducteur après le cuivre, grâce à son électronégativité (1,61). Il possède des liaisons métalliques. Ses électrons de valence sont délocalisés, libres de se déplacer à travers le métal et peuvent monter très facilement d'un niveau d'énergie à un autre dans la même bande d'énergie.

b) Les propriétés mécaniques

L'aluminium se combine avec d'autres éléments chimiques pour former des alliages. Il présente des caractéristiques telles que la ductilité ou la malléabilité. La première vient du fait que les ions métalliques sont entourés par un nuage d'électrons (la force d'attraction agit dans toutes les directions) et la deuxième est due à ses liens métalliques qui sont non-directionnels.

c) Les propriétés optiques

L'état de la surface d'un métal détermine la réflectivité de ce dernier. Pour l'aluminium poli, la réflectivité est excellente et varie avec la longueur d'onde. Il doit son aspect opaque à ses électrons libres.

d) Les propriétés magnétiques

L'aluminium est paramagnétique du fait qu'il possède peu d'électrons célibataires sur les derniers niveaux d'énergie. Il ne possède pas une aimantation spontanée mais, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, il acquiert une aimantation qui disparaît quand le champ disparaît. On n'observe donc pas de phénomène d'hystérésis. Sa susceptibilité magnétique décroît avec la température.

e) Les propriétés thermiques

Sa conductivité thermique est très élevée. Sa structure permet une grande diffusion de l'énergie cinétique par chocs de particules et ainsi une bonne transmission de la chaleur. Sa diffusivité thermique est du même ordre que celle du cuivre. Pour casser les liaisons métalliques de l'aluminium, il faut fournir une énergie qui est atteinte à la température de fusion. Cette dernière dépend de la pureté de l'aluminium.

2.4 Motivation

Dans ce chapitre, nous avons eu un aperçu sur les propriétés physiques du phosphore et de l'aluminium. Ces deux matériaux font l'objet de recherches dans tous les domaines. Le phosphore et l'aluminium sont très utilisés dans l'industrie et dans les biotechnologies et sont des éléments essentiels au développement durable.

Dans l'industrie et la connectique à titre d'exemple ainsi que dans le domaine des semi-conducteurs, les propriétés de ces deux éléments permettent d'améliorer la durée de vie des connecteurs électriques et une grande teneur en phosphore conduit à une meilleure résistance à la corrosion.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Alaine Astier. Larousse Encyclopédie les Allumettes Françaises ou la Singulière Histoire des Empoisonnements par le Phosphore Blanc. Revue d'Histoire de la Pharmacie, 1997.
- [2] M-T Averbuch–Pouchot A Druf. Topics in Phosphate Chemistry. World Scientific Publishing, 1996.
- [3] Ex. Donat.Molliana. Recherches et Observations sur le Phosphore. Chez Treuttel et Wurtz, 1815.
- [4] Canton Michel. Sochon Serge. Alu Tool, l'aluminium, matériau innovant. AFNOR éditions, 2009.
- [5] L.F Mondolfo. Aluminum Alloyos: Structure Properties. Butterworth and Co (Publishers) Ltd, 1976.
- [6] John E. Hatch. Aluminum Properties and Physical Metallurgy. American Society For Metals, 1984.
-

Description du code de calcul Siesta

Sommaire

3.1 Le code Siesta.....	21
3.1.1 Exécution du code Siesta.....	22
3.2 Pseudo-potentiel	22
3.3 Fichier de données d'entrée... ..	22
3.4 Descripteurs généraux du système.....	23
3. 5Définitions de base.....	24

Le progrès informatique a permis l'émergence d'algorithmes dits d'ordre N qu'on peut utiliser pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux (structure cristalline, moments magnétiques...etc.). De nombreux codes permettent actuellement ces calculs. En 2002, une initiative espagnole a donné naissance à un code de calcul (Siesta) qui permet la simulation des propriétés électroniques de systèmes complexes composés de milliers d'atomes. Ce code est connu pour sa rapidité de calcul et a la particularité d'être très précis.

Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement le code Siesta et ses principales commandes. Ce code est bien adapté aux simulations des propriétés de matériaux contenant un nombre réduit d'atomes, c'est pour cette raison que nous l'avons choisi pour notre étude [1, 2, 3].

3.1 Le code Siesta

Le code Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) est un programme informatique de calcul développé par Soler et Al. afin d'effectuer des calculs de structures électroniques et des simulations de dynamique moléculaire dans les solides et les molécules [8, 9]. Ses caractéristiques sont :

- Il utilise la méthode de la fonctionnelle de la densité standard de Kohn-Sham dans l'approximation de la densité locale (LDA-LSDA) ou dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).
- Il utilise les pseudo-potentiels à normes conservées sous leur forme non locale (Kleinman-Bylander).
- Il utilise des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques comme base des fonctions d'ondes.

Le code Siesta nous fournit des informations sur :

- Les énergies totales et partielles.
- Les forces atomiques, les tenseurs des contraintes.
- Les moments dipolaires électriques.
- La structure de bande, les populations des bandes et les orbitales atomiques.
- La densité des électrons.
- La relaxation géométrique.
- La dynamique moléculaire à température fixée.

- Les calculs de spins polarisés.

3.1.1 Exécution du code Siesta

Pour lancer un calcul donné sous Siesta, trois fichiers sont indispensables :

- Le fichier d'entrée avec l'extension « fdf » qui comporte toutes les informations relatives au travail de simulation.
- Le pseudo-potentiel donné sous forme d'un fichier non formaté avec une extension de type « psf » ou « vps ».
- L'exécutable du programme Siesta obtenu après sa compilation.

3.2 Pseudo-potentiel

Pour générer les pseudo-potentiels, on dispose de plusieurs programmes (Opium, Atom,...). Les pseudo-potentiels sont lus au début de l'exécution et doivent être testés avant utilisation. Le programme Atom génère des pseudo-potentiels à norme conservée pour chaque espèce atomique. On peut l'introduire sous forme d'un fichier binaire (extension Vps) ou de type ASCII (Psf). Les fichiers des pseudo-potentiels doivent porter les noms prédéfinis dans les fichiers d'entrée.

En utilisant la paramétrisation semi-locale de Troullier- Martins, Siesta lit, pour chaque valeur du moment angulaire ℓ , le potentiel à différentes valeurs de r . Siesta transforme cette forme semi-locale en la forme entièrement non locale proposée par Kleinman-Bylander.

3.3 Fichier de données d'entrée

Le fichier d'entrée standard contient toutes les informations matérielles sur le système étudié et les paramètres de simulation pour l'exécution du programme. Ce fichier est écrit dans un format spécial nommé FDF développé par Alberto et José. M .Solder. Les données peuvent être introduites dans n'importe quel ordre ou même être omises en faveur de valeurs par défaut. Plusieurs informations peuvent être transmises à Siesta dans le fichier d'entrée à travers des étiquettes FDF :

- Les étiquettes FDF ne distinguent pas les caractères « - _ », ces derniers sont ignorés. Exemple : latticeconstant et lattice_constant représentent la même étiquette.
- Les valeurs logiques peuvent être spécifiées comme T, vrai, .true. , oui, F, Faux, .False.
- Tous les textes après le caractère # sont considérés comme des commentaires.

- Les structures de données complexes sont nommées « blocs » et doivent commencer par le symbole « % ». Pour chaque bloc, on doit spécifier le début et la fin : « %block label » au début et « %end block label » à la fin.

3.4 Descripteurs généraux du système

SystemName (chaîne) : Chaîne d'un ou plusieurs mots contenant un nom descriptif du système (maximum 150 caractères).

Valeur par défaut : Vide

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

Valeur par défaut : Siesta

NumberOfSpecies(entier) : Nombre d'espèces atomiques présentes dans la simulation, le pseudo-potential de chaque espèce doit être introduit.

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

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

Valeur par défaut : Il n'y pas de valeur par défaut, cette variable doit être définie.

ChemicalSpeciesLabel (bloc de donnée) : Il spécifie les différentes espèces chimiques, leur assignant un nombre pour l'identification. Siesta reconnaît les différents atomes par leur numéro atomique.

AtomicMass(bloc de donnée) : Il permet de présenter les masses atomiques des espèces utilisées dans le calcul. Il est utile dans la dynamique des isotopes.

3.5 Définitions de base

PAO.BasisSize (chaîne): Il définit les tailles habituelles de la base. Il est utile seulement quand le bloc **PAO.Basis** est absent. Les bases proposées sont :

- SZ ou MINIMAL : Base minimale ou simple- ξ .
- DZ : Base à double zeta, dans l'arrangement défini par **PAO.BasisType**.
- SZP : Base à simple- ξ avec des orbitales polarisées.
- DZP ou STANDARD : Comme pour le cas DZ mais avec des orbitales polarisées. Les orbitales de polarisation sont construites à partir de la théorie des perturbations. Elles sont définies avec un moment magnétique angulaire minimal ℓ tel qu'il ne peut y avoir d'orbitales occupées de même ℓ dans la bande de valence de la configuration atomique de l'état fondamental.

Valeur par défaut : STANDARD

PAO.Energy (énergie réelle) : C'est l'énergie d'excitation des PAO due au confinement. Elle permet de définir le rayon de confinement de la PAO originale.

Valeur par défaut : 0.02 Ry

Les commandes **LatticeConstant**, **LatticeParametres**, **LatticeVectors** et **SpinPolarized** servent à définir la taille de la cellule. Si rien n'est indiqué, Siesta construit une cellule cubique dans laquelle les atomes y résident comme un cluster.

LatticeConstant (longueur réelle) : Permet de définir le paramètre de maille du réseau cristallin.

Valeur par défaut : La taille minimale du système (supposée être une molécule) sans interactions intercellulaires.

LatticeParametres (bloc de donnée) : Comme en cristallographie, les vecteurs du réseau sont définis par six nombres réels, les trois modules des vecteurs, a , b et c mesurés en unités de la commande **LatticeConstant** et trois angles α , β et γ mesurés en degrés.

Valeur par défaut : 1.0 1.0 1.0 1.0 90. 90. 90.

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

Valeur par défaut :

```
1.0  0.0  0.0
0.0  1.0  0.0
0.0  0.0  1.0
```

SpinPolarized : variable logique qui permet le choix entre un calcul à spin polarisé (.true.) ou non polarisé (.false.).

Valeur par défaut : False

BIBLIOGRAPHIE

[1] BOUFALA Khaled, calcul par la méthode de dynamique moléculaire des structures électroniques des nanostructures d'alliages relaxés, Université FERHAT ABBAS de Sétif Département de Physique, 2011.

[2] N. Trouiller and José Luis Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phys. Rev. B.43.3, 1991.

[3] Safer Sofiane. Etude par simulation numérique des propriétés électroniques des nanotubes de carbone à faible diamètre (3,3) et (4,0), Université A.MIRA-Bejaia département de physique, 2013.

[4] Mikko Hakala, Atomic and electronic transport on surfaces and interfaces, Aalto University publication series, 2013.

[5] H. Peraza-Rodriguez, R. Sanchez, J. Geiger, J. M. Reynolds, V. Tribaldos, Application of the SIESTA code to the calculation of MHD equilibria for the Wendelstein 7-X Stellarator Universidad Carlos III de Madrid, Spain.

[6] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto Garcia, Javier Junquera, Pablo Ordejon and Daniel Sanchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, J. Phys.: Condens. Matter 14 2745–2779, 2002.

[7] <http://www.uam.es/siesta>

[8] Ighit Sabrina, Soufit. Katia. Etude ab initio des propriétés des nanomatériaux semi-conducteurs. Université A.MIRA-Bejaia département de chimie, 2014.

[9] Messaoudi Nadir. Etude des propriétés physique des nanostructures de métaux de transition : Cu_nNi_m , Université A.MIRA-Bejaia département de physique, 2015.

Propriétés physiques des clusters P_{n+1} et AlP_n

Sommaire

4.1 Étude structurale des clusters stables de P_n	28
4.1.1 Energie de cohésion et résultats du calcul.....	28
4.1.2 Propriétés structurales des clusters stables P_n	30
4.2 Étude structurale des clusters stables d' AlP_n	37
4.2.1 Résultats du calcul.....	37
4.2.2 Propriétés structurales des clusters stables AlP_n	39
4.3 Conclusion sur les propriétés structurales	44
4.4 Propriétés électroniques des clusters P_n et AlP_n	45
4.4.1 Energie de cohésion	45
4.4.2 Gaps HOMO-LUMO.....	46
4.4.3 Potentiel d'ionisation.....	47
4.5 Propriétés magnétiques des clusters P_n et AlP_n	48
4.6 Conclusion sur les propriétés physiques.....	49

Dans ce dernier chapitre, nous allons rapporter les résultats du calcul des propriétés physiques des clusters de phosphore purs et dopés. Ces dernières ont été obtenues par un calcul DFT-GGA combiné à la méthode des pseudo-potentiels.

Cette étude nous permettra de mieux cerner les propriétés électroniques et magnétiques des clusters de phosphore purs et dopés par un seul atome d'aluminium. En premier lieu, nous allons faire une étude structurale des clusters les plus stables. On effectuera en second lieu une analyse des propriétés électroniques de ces structures à travers la détermination de leur énergie de cohésion et du gap HOMO-LUMO. Nous discuterons pour finir leurs propriétés magnétiques.

4.1 Les propriétés structurales des clusters de P_n

4.1.1 Energie de cohésion et résultats du calcul

Bien connue dans la physique des clusters, l'énergie de cohésion est l'une des mesures qui nous renseigne directement sur la stabilité d'une structure donnée. Dans la nature, un système a souvent tendance à évoluer vers un état de moindre énergie qui correspond à un état d'équilibre. Par conséquent, le caractère stable des clusters est lié à leur énergie de cohésion après relaxation. La stabilité d'une structure donnée peut être influencée par plusieurs paramètres. On peut citer entre autres, la nature des espèces, le nombre d'atomes et la qualité des liaisons atomiques. Pour calculer les énergies de cohésion des clusters de phosphore purs et celles des clusters de phosphore dopés à l'aluminium, on utilise les formules suivantes :

$$E_{b/atome}(P_n) = (n \cdot E(P) - E(P_n)) / n \quad (4.1)$$

$$E_{b/atome}(AlP_n) = (nE(P) + E(Al) - E(AlP_n)) / (n+1) \quad (4.2)$$

$E(P)$: est l'énergie d'un atome de phosphore isolé.

$E(P_n)$: est l'énergie totale des clusters de phosphore P_n .

$E(AlP_n)$: est l'énergie totale des clusters de phosphore dopés à l'aluminium AlP_n .

Les résultats obtenus pour les clusters de P_n purs sont regroupés dans le tableau (4.1).

Cluster	E_b	$\Delta E \uparrow$ (eV)	$\Delta E \downarrow$ (eV)	$\mu(\mu_b)$	Sym	VIP
P ₂	1.979670500	3.41598	3.41598	0.000000	$D_{\infty h}$	10.723
P ₃ -1	1.579146333	1.71112	2.40664	3.000000	C_{2v}	7.797
P ₃ -2	1.610030667	2.46939	0.001800	0.999999	$D_{\infty h}$	7.999
P ₄ -1	1.875328500	2.15702	0.92286	2.000000	D_{4h}	8.883
P ₄ -3	1.922680000	2.39128	1.93233	2.000000	C_{2v}	8.350
P ₄ -6	2,24616425	4.43413	4.43413	0.000000	T_d	9.678
P ₅ -1	2.120442600	2.20082	1.84751	1.000000	C_{2v}	8.048
P ₅ -2	1.897089200	0.95802	0.13119	1.000000	C_s	7.630
P ₆ -1	2.280622833	2.01518	2.01518	0.000000	D_2	9.175
P ₆ -3	2.315846167	1.54632	1.54632	0.000000	C_{2v}	8.574
P ₇ -2	2.280034429	1.52079	1.13391	0.999995	C_1	8.239
P ₇ -4	2.252250857	2.47003	0.91132	0.999997	C_s	8.419
P ₇ -5	2.219163429	1.30376	1.28753	1.000000	C_{2v}	8.319
P ₈ -1	2.251829875	1.54504	1.54504	0.000000	O_h	8.243
P ₈ -2	2.346437875	1.73842	1.73842	0.000000	C_s	8.540
P ₈ -3	2,413439000	2,08707	2,08707	0.000000	C_{2v}	8,431
P ₈ -4	2.249924750	4.11036	4.11036	0.000000	D_{3d}	8.701
P ₉ -1	2.326379556	1.81230	1.07246	1.000000	C_1	7.985
P ₉ -2	2.327858222	1.34205	1.05554	0.999997	C_s	7.925
P ₉ -3	2.300253556	1.45316	1.11281	1.000000	C_1	8.112
P ₉ -4	2.237800556	1.67940	1.20850	1.000000	C_1	8.049
P ₁₀ -1	2.294268900	2.18314	2.18314	0.000000	C_{2v}	8.050
P ₁₀ -2	2.382956200	2.19932	2.19932	0.000000	C_s	8.362
P ₁₀ -3	2.376929500	1.45595	1.45595	0.000000	C_1	8.347
P ₁₀ -4	2.441804000	0.37156	2.59677	0.000000	C_{2v}	8.381
P ₁₀ -5	2.210174100	2.41760	0.91573	3.999959	C_s	7.929
P ₁₀ -6	2.302975700	1.97717	1.97717	0.000000	C_s	8.561
P ₁₀ -7	2.376897200	1.45307	1.45307	0.000000	C_1	8.348
P ₁₁ -1	2.390300909	2.04331	0.95406	1.000000	C_1	7.997
P ₁₁ -4	2.382571000	1.53332	1.04596	0.999982	C_1	7.743
P ₁₁ -5	2.353659818	1.36543	1.37518	1.000000	C_1	7.879
P ₁₂ -1	2.310624750	1.14989	1.14989	0.000000	D_{6h}	7.700
P ₁₂ -2	2.239893500	1.39933	0.62482	1.999511	C_s	7.243
P ₁₂ -3	2.391795583	1.82542	1.82542	0.000000	C_s	8.311
P ₁₂ -5	2.369723917	0.45029	0.45028	0.000000	C_2	7.923
P ₁₂ -6	2.441263083	2.06255	2.06255	0.000000	C_{2v}	8.219
P ₁₂ -7	2.433024583	2.26336	2.26336	0.000000	C_{2h}	8.196
P ₁₃ -1	2.406251154	1.69074	0.71338	0.999999	C_1	7.886

P_{13-2}	2.233422231	0.47450	0.79611	0.001437	C_{2v}	7.088
P_{13-3}	2.336425231	1.03679	0.64631	0.006220	C_1	7.298
P_{13-4}	2.239084846	2.06535	0.51314	4.999391	C_{2v}	7.591
P_{13-5}	2.444903538	1.89554	0.55213	0.999993	C_s	7.786
P_{13-7}	2.384028692	2.06061	0.93510	1.000000	C_s	7.890
P_{14-1}	2.406668286	1.57998	1.57998	0.000000	C_1	7.769
P_{14-2}	2.439391571	1.89598	1.89598	0.000000	C_s	8.027
P_{14-3}	2.422312857	1.75876	1.75876	0.000000	D_{3h}	8.040
P_{14-4}	2.368534071	1.11939	1.11939	0.000000	D_{2h}	7.976
P_{14-5}	2.409938429	1.21033	0.74741	1.999998	C_1	7.816
P_{14-6}	2.177412929	1.76850	1.02467	3.995683	C_1	7.121
P_{15-1}	2.388398000	0.97008	1.57946	1.000000	C_s	7.790
P_{15-2}	2.405667533	1.31033	0.87757	1.000001	C_1	7.921
P_{15-3}	2.446137333	1.63836	0.16065	0.989700	C_{2v}	7.815
P_{15-4}	2.439793400	1.00789	1.04857	0.999995	C_1	7.697
P_{15-6}	2.463049067	1.46665	0.82072	0.999988	C_1	7.727

TABLE (4.1): L'énergie de cohésion E_b (eV), le gap HOMO-LUMO en spin up $\Delta E \uparrow$ (eV) et down $\Delta E \downarrow$ (eV), le moment magnétique total, le potentiel d'ionisation et le groupe de symétrie des clusters P_n .

4.1.2 Propriétés structurales des clusters stables de P_n

Nous savons que la forme géométrique influe considérablement sur les propriétés physiques des clusters. Nous allons dans ce qui suit donner et décrire la configuration la plus stable parmi tous les isomères de taille n . Celle-ci est sélectionnée sur la base de l'énergie de cohésion la plus grande en valeur absolue.

TABLE (4.1) : L'énergie de cohésion E_b (eV), le gap HOMO-LUMO en spin up $\Delta E \uparrow$ (eV) et down $\Delta E \downarrow$ (eV), le moment magnétique total, le groupe de symétrie et le potentiel d'ionisation des clusters P_n .

Cluster	E_b	$\Delta E \uparrow$ (eV)	$\Delta E \downarrow$ (eV)	$\mu(\mu_b)$	Sym	VIP
P_2	1.979670500	3.41598	3.41598	0.000000	$D_{\infty h}$	10.723
P_3-2	1.610030667	2.46939	0.001800	0.999999	$D_{\infty h}$	7.999
P_4-6	2,24616425	4.43413	4.43413	0.000000	T_d	9.678
P_5-1	2.120442600	2.20082	1.84751	1.000000	C_{2v}	8.048
P_6-3	2.315846167	1.54632	1.54632	0.000000	C_{2v}	8.574
P_7-2	2.280034429	1.52079	1.13391	0.999995	C_1	8.239
P_8-3	2,413439000	2,08707	2,08707	0.000000	C_{2v}	8,431
P_9-2	2.327858222	1.34205	1.05554	0.999997	C_s	7.925
$P_{10}-4$	2.441804000	0.37156	2.59677	0.000000	C_{2v}	8.381
$P_{11}-1$	2.390300909	2.04331	0.95406	1.000000	C_1	7.997
$P_{12}-6$	2.441263083	2.06255	2.06255	0.000000	C_{2v}	8.219
$P_{13}-5$	2.444903538	1.89554	0.55213	0.999993	C_s	7.786
$P_{14}-2$	2.439391571	1.89598	1.89598	0.000000	C_s	8.027
$P_{15}-6$	2.463049067	1.46665	0.82072	0.999988	C_1	7.727

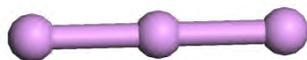
Le Cluster de P_2

La structure du cluster diphosphane est de symétrie $D_{\infty H}$. L'énergie de cohésion donnée par un calcul DFT-GGA est de 1.97eV/atome et le moment magnétique est nul. Les deux atomes sont séparés par une distance de 2.002Å,



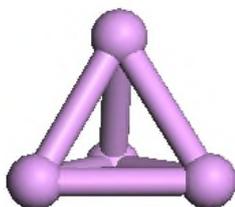
Le Cluster de P_3

La structure la plus stable parmi les isomères de taille $n + 1 = 3$ a une forme linéaire avec deux longueurs de liaison équivalentes de 2.074 Å, une énergie de cohésion de 1.61 eV/atome et un moment magnétique de 0.999999 μ_b .



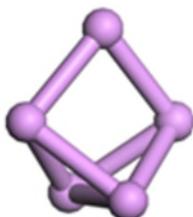
Le Cluster de P_4

La structure tétraédrique du cluster de taille $n + 1 = 4$ présente une grande symétrie (T_d). Un calcul DFT-GGA a donné une énergie de cohésion de 1.92 eV/atome et un moment magnétique nul. La valeur du gap HOMO-LUMO est de 1.93 eV .



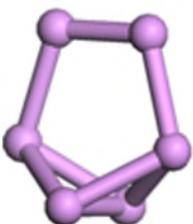
Le Cluster de P_5

Le plus stable des isomères de taille $n + 1 = 5$ est une structure en « papillon » de symétrie C_{2v} formée de deux triangles isocèles avec une base commune et appartenant à deux plans perpendiculaires. Le cinquième atome de la structure se place au sommet des deux triangles de base. L'énergie de cohésion calculée est de 2.12 eV/atome et le moment magnétique a pour valeur $1.000000 \mu_b$.



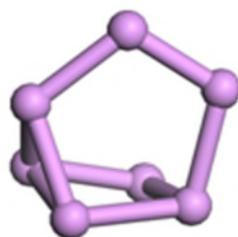
Le Cluster de P_6

On retrouve la structure en « papillon » mais surmontée cette fois-ci de deux atomes de phosphore contenus dans un plan perpendiculaire à la structure initiale. L'énergie de cohésion calculée est de 2.31eV/atome et le moment magnétique est nul. Cette structure est de symétrie C_{2v} . La valeur du gap HOMO-LUMO est de 1.54eV .



Le Cluster de P_7

Cette structure est plus stable dans une configuration à base pentagonale légèrement déformée de symétrie C_1 . L'énergie de cohésion est de 2.28eV/atome et la largeur du gap est de 1.13 eV. Le moment magnétique avoisine $1 \mu_b$.



Le Cluster de P_8

La structure cunéiforme du cluster à huit atomes a une énergie de cohésion de 2.41 eV/atome et un moment magnétique nul. Elle est constituée par deux pentagones possédant une arête commune et appartenant à deux plans décalés d'un angle $\theta < 30^\circ$. Elle appartient au groupe de symétrie C_{2v} . La largeur de son gap HOMO-LUMO est de 2.08 eV.



Le Cluster de P_9

On est en présence ici d'une configuration hexagonale complétée par une structure cunéiforme. Elle appartient au groupe de symétrie C_s . Son gap HOMO-LUMO a pour largeur 1.05 eV. L'énergie de cohésion donnée par un calcul DFT-GGA est de 2.32 eV/atome et le moment magnétique avoisine là également $1 \mu_b$.



Le Cluster de P_{10}

Le plus stable des isomères de 10 atomes a une structure cunéiforme avec des extrémités en forme de papillon. L'énergie de cohésion calculée est de 2.44 eV/atome et le moment magnétique est nul. Le gap HOMO-LUMO a une largeur de 0.37 eV .



Le Cluster de P_{11}

Les isomères de taille $n + 1 = 11$ appartiennent tous au groupe de symétrie C_1 . Ils ne possèdent aucune symétrie. Le plus stable d'entre eux a une largeur de gap de 0.95 eV, une énergie de cohésion de 2.39eV/atome et un moment magnétique de $1.000000 \mu_b$.



Le Cluster de P_{12}

La structure de symétrie C_{2v} contenant douze atomes formant une cage constituée par deux hexagones possédant une arête commune et deux atomes formant deux sommets symétriques est dans ce cas la plus stable avec une énergie de cohésion de 2.44eV/atome, un moment magnétique de $0.000000 \mu_b$ et un gap HOMO-LUMO de 2.06 eV.



Le Cluster de P_{13}

La configuration la plus stable est une combinaison des structures cunéiformes P7 et P9. Elle contient treize atomes qui forment une cage pseudo-sphérique. Cette structure présente une symétrie C_5 . L'énergie de cohésion est de 2.44 eV/atome et le moment magnétique avoisine $1\mu_B$. Le gap HOMO-LUMO a une largeur de 0.55 eV.



Le Cluster de P_{14}

Cette configuration est plus stable dans un agencement de symétrie C_5 . L'énergie de cohésion est de 2.43 eV/atome, le moment magnétique est nul et le gap HOMO-LUMO a pour largeur 1.82 eV.



Le Cluster de P_{15}

Pour cette configuration, la structure la plus stable est une combinaison des structures cunéiformes P_8 et P_9 avec quelques liaisons en moins. Elle appartient au groupe de symétrie C_{2v} . L'énergie de cohésion calculée est de 2.49 eV/atome et le moment magnétique est pratiquement égal à $1\mu_B$. La largeur du gap HOMO-LUMO est de 0.89 eV .

**4.2 Étude structurale des clusters stables d' AlP_n** **4.2.1 Résultats du calcul**

Dans cette seconde partie, nous allons exposer les résultats des calculs obtenus pour les clusters de phosphore dopés par un seul atome d'aluminium. Les résultats sont regroupés dans le tableau (4.3).

TABLE (4.3) : L'énergie de cohésion E_b (eV), l'HOMO-LUMO gap en spin up $\Delta E \uparrow$ (eV) et down $\Delta E \downarrow$ (eV), le moment magnétique total et le potentiel d'ionisation ainsi que le groupe de symétrie des clusters AlP_n .

Cluster	E_b (eV/atoms)	$\Delta E \uparrow$ (eV)	$\Delta E \downarrow$ (eV)	$\mu(\mu_B)$	Sym	VIP
AlP_1	1.191289500	2.63140	0.22810	2.000000	$C_{\infty v}$	7.724
AlP_2	1.951949667	1.10401	1.23547	1.000000	C_{2v}	7.866
AlP_2 -2	1.511408000	3.53319	0.00130	3.000000	$D_{\infty h}$	7.876
AlP_3	2.240704750	1.21609	1.21609	-0.000000	C_{2v}	8.081
AlP_3 -2	2.138525500	1.29549	1.43520	1.999992	C_s	7.713
AlP_4 -1	2.308998200	1.31945	1.48695	1.000001	C_s	7.833
AlP_4 -2a	2.133070000	1.38190	1.18330	3.000000	C_s	8.135
AlP_4 -2b	2.237032400	1.39268	1.12836	1.000000	C_{2v}	7.975

AIP ₄ -4	2.303922400	1.60147	2.05904	1.000000	C_{2v}	7.175
AIP ₅ -3	2.474161333	1.15996	1.15996	0.000000	C_s	8.278
AIP ₅ -5	2.438390167	1.11362	1.11362	0.000000	C_s	8.198
AIP ₅ -6	2,244952517	1.59722	1.59722	0.000000	C_s	7.692
AIP ₆ -1	2.411351429	0.58030	1.85727	0.999994	C_s	7.230
AIP ₆ -2	2.454686714	1.15912	1.00678	1.000000	C_1	7.906
AIP ₆ -3	2.341232571	1.18793	0.99593	0.999956	C_1	7.583
AIP ₆ -4	2.362528000	1.09480	1.50433	0.999993	C_s	7.430
AIP ₆ -5a	2.443454000	0.55871	1.36765	0.999986	C_s	7.452
AIP ₆ -5b	2.334940143	0.93616	1.55746	1.000000	C_{2v}	7.535
AIP ₇ -1	2.491276625	1.61764	1.61764	0.000000	C_{3v}	7.933
AIP ₇ -2	2.509127125	1.33251	1.33251	0.000000	C_1	8.104
AIP ₇ -5	2.281883875	1.0281	1.0281	0.000000	C_{3v}	7.258
AIP ₈ -1	2.484933222	2.14786	0.91625	0.999999	C_1	7.795
AIP ₈ -2	2.514716667	1.31049	0.88695	0.999964	C_1	7.835
AIP ₈ -3	2.468082778	0.79829	1.37002	0.999994	C_1	7.426
AIP ₈ -4	2.442537778	0.89392	1.64102	1.000000	C_1	7.456
AIP ₈ -5	2.498731667	1.32135	1.14311	0.999986	C_1	7.719
AIP ₉ -1	2.479259800	1.88820	1.88820	0.000000	C_s	7.853
AIP ₉ -2	2.441515800	1.78600	1.78600	0.000000	C_1	7.802
AIP ₉ -3	2.524997100	1.67522	1.67522	0.000000	C_1	8.042
AIP ₉ -4	2.542843200	2.32222	2.32222	-0.000000	C_1	8.110
AIP ₉ -5	2.424071700	1.43475	0.93036	1.998811	C_1	7.476
AIP ₉ -7	2.480011800	1.74495	1.74495	0.000000	C_s	7.826
AIP ₁₀ -1	2.520015455	2.01291	0.82973	1.000000	C_1	7.721
AIP ₁₀ -2	2.524519364	1.34073	1.16507	1.000002	C_1	7.409
AIP ₁₀ -4	2.538577909	0.52745	1.46571	0.999996	C_s	7.428
AIP ₁₀ -5	2.521048909	1.47762	0.85840	0.999996	C_1	7.857
AIP ₁₁ -1	2.474661083	1.42467	1.42467	0.000000	C_s	7.768
AIP ₁₁ -2	2.497688333	0.97838	0.97838	0.000000	C_1	7.848
AIP ₁₁ -3	2.522458667	1.80725	1.80725	-0.000000	C_1	7.807
AIP ₁₁ -4	2.560338917	1.48456	1.48456	-0.000000	C_s	8.218
AIP ₁₁ -5	2.496360667	1.82789	0.61914	1.999997	C_1	7.777
AIP ₁₁ -6	2.554204750	2.01975	2.01975	0.000000	C_1	7.966
AIP ₁₁ -7	2.543426833	1.90578	1.90578	0.000000	C_1	7.875
AIP ₁₂ -1	2.532862000	1.42123	0.97138	0.999999	C_1	7.538
AIP ₁₂ -3	2.478377385	0.93468	0.70502	0.999862	C_1	7.173
AIP ₁₂ -4	2.347254923	1.97314	0.79002	4.999023	C_s	7.468
AIP ₁₂ -6	2.404361385	1.10900	0.92185	1.000000	C_1	7.594
AIP ₁₂ -7	2.482670462	1.95432	1.09717	1.000000	C_1	7.688
AIP ₁₃ -1	2.529808786	0.58033	0.58033	0.000000	C_1	7.734
AIP ₁₃ -2	2.562920214	1.93061	1.93061	0.000000	C_s	7.702
AIP ₁₃ -3	2.527648857	1.54695	1.54695	-0.000000	C_s	7.677
AIP ₁₃ -4	2.489817786	0.83878	0.83878	-0.000000	C_{2v}	7.458

$AlP_{13}-5$	2.519696571	1.03630	0.81502	1.999999	C_1	7.594
$AlP_{13}-6$	2.414294286	1.66094	1.02723	2.000000	C_1	6.118
$AlP_{14}-1$	2.484355600	1.43523	0.68632	0.999997	C_1	7.497
$AlP_{14}-2$	2.516274400	0.66266	0.69498	0.999999	C_1	7.687
$AlP_{14}-3$	2.570587533	1.23408	0.45239	0.999319	C_1	7.684
$AlP_{14}-4$	2.561774733	0.87489	0.78079	0.999343	C_1	7.426
$AlP_{14}-5$	2.531787333	1.11477	0.75012	0.999996	C_1	7.621
$AlP_{14}-6$	2.565263200	1.66726	0.66688	0.999996	C_1	7.638

4.2.2 Propriétés structurales des clusters les plus stables d' AlP_n

On présente dans le tableau qui suit les structures les plus stables parmi les clusters de phosphore dopés à l'aluminium.

TABLE (4.4) : L'énergie de cohésion E_b (eV), l'HUMO-LUMO gap en spin up $\Delta E \uparrow$ (eV) et down $\Delta E \downarrow$ (eV), le moment magnétique total, le potentiel d'ionisation ainsi que le groupe de symétrie des clusters AlP_n .

Cluster	E_b (eV/atoms)	$\Delta E \uparrow$ (eV)	$\Delta E \downarrow$ (eV)	$\mu(\mu_b)$	Sym	VIP
AlP_1	1.191289500	2.63140	0.22810	2.000000	$C_{\infty v}$	7.724
AlP_2	1.951949667	1.10401	1.23547	1.000000	C_{2v}	7.866
AlP_3	2.240704750	1.21609	1.21609	-0.000000	C_{2v}	8.081
AlP_4-1	2.308998200	1.31945	1.48695	1.000001	C_s	7.833
AlP_5-3	2.474161333	1.15996	1.15996	0.000000	C_s	8.278
AlP_6-2	2.454686714	1.15912	1.00678	1.000000	C_1	7.906
AlP_7-2	2.509127125	1.33251	1.33251	0.000000	C_1	8.104
AlP_8-2	2.514716667	1.31049	0.88695	0.999964	C_1	7.835
AlP_9-4	2.542843200	2.32222	2.32222	-0.000000	C_1	8.110
$AlP_{10}-4$	2.538577909	0.52745	1.46571	0.999996	C_s	7.428
$AlP_{11}-4$	2.560338917	1.48456	1.48456	-0.000000	C_s	8.218
$AlP_{12}-1$	2.532862000	1.42123	0.97138	0.999999	C_1	7.538
$AlP_{13}-2$	2.562920214	1.93061	1.93061	0.000000	C_s	7.702
$AlP_{14}-3$	2.570587533	1.23408	0.45239	0.999319	C_1	7.684

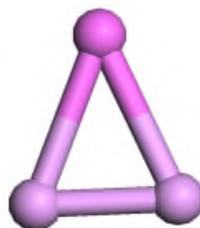
Le cluster AlP_1

Le cluster d' AlP_1 est composé de deux atomes liés avec une liaison de longueur 2.280 Å . Il est de symétrie $C_{\infty v}$. Son énergie de cohésion est de 1.191289500 eV et son gap HOMO-LUMO a pour largeur 0.22810 eV. Le moment magnétique calculé est de 2.000000 μ_B .



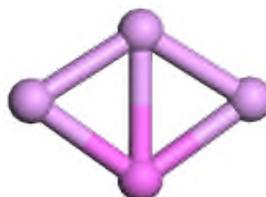
Le cluster AlP_2

Le cluster d' AlP_2 a la forme d'un triangle isocèle de symétrie C_{2v} . La longueur de la liaison P-P est de 2.101 Å, celle de la liaison Al-P est presque égale à 2.710Å. L'atome d'aluminium se positionne sur le sommet principal du triangle. L'énergie de cohésion calculée est de 1.951949667eV. Le moment magnétique et la largeur du gap HOMO-LUMO sont respectivement de 1.000000 μ_B et 1.10401eV.



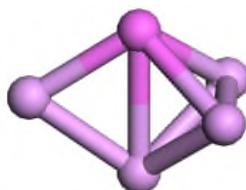
Le cluster AlP_3

La structure rhomboïdale du cluster d' AlP_3 le plus stable appartient au groupe de symétrie C_{2v} . La longueur des liaisons P-P est de 2.254 Å , celle des liaisons Al-P est de 2.347 Å.

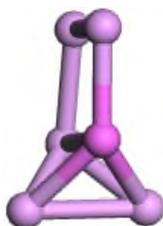


Le cluster AlP_4

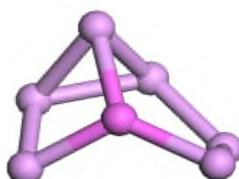
La structure d' AlP_4 la plus stable ressemble à celle observée dans le cas du cluster P_5 correspondant. Elle est formée par deux triangles isocèles avec une base commune. Ces derniers appartiennent à deux plans perpendiculaires. L'atome d'aluminium se positionne au sommet des deux triangles. L'énergie de cohésion calculée est de 2.308998200eV, le gap HOMO-LUMO a pour largeur 1.31945 eV et le moment magnétique total est égal à $1.000001 \mu_b$. Cette structure appartient au groupe de symétrie C_s .

***Le cluster AlP_5***

La structure d' AlP_5 la plus stable est une combinaison entre une pyramide à base triangulaire et un carré non régulier. Elle appartient au groupe de symétrie C_s . L'énergie de cohésion calculée est de 2.474161333 eV, le gap HOMO-LUMO a pour largeur 1.15996 eV et le moment magnétique est nul.

***Le cluster AlP_6***

Le cluster AlP_6 est formé d'une grande molécule non régulière ne possédant aucune symétrie (C_1). Ce cluster a une énergie de cohésion de 2.454686714 eV, un gap HOMO-LUMO de largeur 1.00678 eV et un moment magnétique de $1.000000 \mu_b$.



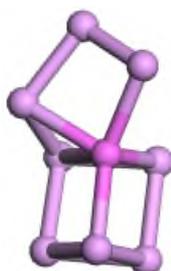
Le cluster AlP_7

La structure d' AlP_7 de symétrie C_1 représentée ci-dessous est une combinaison à trois dimensions de deux structures en papillon et d'une structure pentagonale. L'énergie de cohésion donnée par un calcul DFT-GGA est de 2.509127125 eV.



Le cluster AlP_8

La structure d' AlP_8 la plus stable est de symétrie C_1 . Elle est composée de trois structures rhomboïdales de forme irrégulière qui se terminent par un atome de phosphore. L'énergie de cohésion calculée est de 2.514716667 eV et le moment magnétique est égal à 0.999964 μ_B . Le gap HOMO-LUMO a une largeur de 0.88695 eV.



Le cluster AlP_9

La structure AlP_9 ressemble à celle observée dans le cas du cluster de P_{10} correspondant. Elle est constituée par deux pentagones possédant chacun un sommet partagé par deux atomes constituant une droite perpendiculaire au plan du pentagone correspondant. Cette structure stable présente une symétrie C_1 , une énergie de cohésion de 2.542843200 eV, une largeur de gap de 2.32222 eV et un moment magnétique nul.



Le cluster AlP_{10}

La structure AlP_{10} est constituée de deux parties : un pentagone en liaison avec l'atome de Al qui se trouve au sommet d'une pyramide irrégulière à base pentagonale légèrement déformée. Ce cluster présente une symétrie C_s . L'énergie de cohésion calculée est de 2.538577909 eV et le moment magnétique vaut $0.999996 \mu_B$. La largeur du gap HOMO-LUMO est de 0.52745 eV.



Le cluster AlP_{11}

La structure de symétrie C_s d' AlP_{11} est formée d'une combinaison de deux arrangements rhomboïdaux et d'une structure pentagonale. Dans cette structure, l'atome d'aluminium semble avoir le rôle de liant. L'énergie de cohésion calculée est de 2.560338917 eV et le moment magnétique est nul. Le gap HOMO-LUMO a pour largeur 1.48456 eV.



Le cluster AlP_{12}

Cet arrangement de 12 atomes est formé d'une succession de structures cunéiformes et pentagonales liées par l'atome d'aluminium. Ce cluster présente une symétrie C_1 . L'énergie de cohésion est de 2.532862000 eV et le moment magnétique vaut $0.999999 \mu_B$. La largeur du gap HOMO-LUMO est de 0.97138 eV.



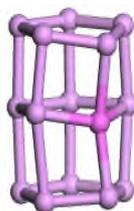
Le cluster AlP_{13}

La structure du cluster d' AlP_{13} est une combinaison de structures cunéiformes et pentagonales qui se terminent par une forme en papillon. Cet arrangement présente une symétrie C_5 . Un calcul DFT-GGA a donné une énergie de cohésion de 2.562920214 eV, une largeur de 1.93061 eV pour le gap HOMO-LUMO et un moment magnétique nul.



Le cluster AlP_{14}

Cette configuration est stable dans un arrangement sous forme d'un prisme à deux étages légèrement déformé par la présence de l'atome d'aluminium. Elle présente une symétrie C_1 , une énergie de cohésion de 2.570587533 eV, un gap HOMO-LUMO de largeur 0.45239 eV et un moment magnétique de 0.999319 μ_B .



4.3 Conclusion sur les propriétés structurales

On remarque que les structures les plus stables de P_n purs sont différentes de celles dopées. En général, une déformation considérable est observée du côté où se trouve l'atome d'aluminium. Ceci peut expliquer la différence entre les propriétés observées dans le cas des clusters dopés comparativement à celles des clusters de phosphore purs. Les structures deviennent compactes, l'atome d'aluminium a tendance à être en surface plutôt qu'à l'intérieur. Les isomères quant à eux possèdent des énergies inférieures comparées à celles des structures stables.

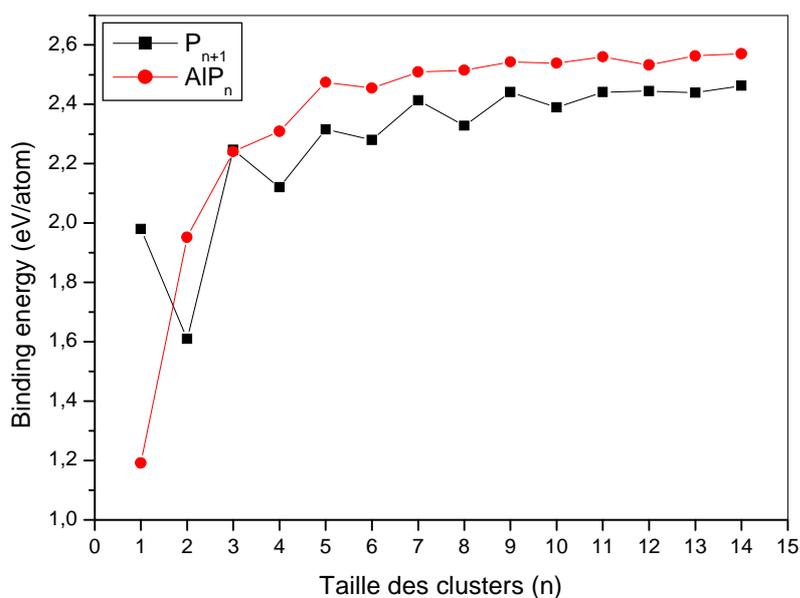
4.4 Propriétés électroniques des clusters P_n et AlP_n

4.4.1 Energie de cohésion

Les énergies de cohésion par atome des clusters P_n dans l'état pur et AlP_n sont reportées dans les tableaux 4.1 et 4.3 et leur évolution en fonction de la taille est représentée sur la figure (4-1) pour les structures les plus stables. Nous remarquons sur la figure (4-1) un accroissement monotone de l'énergie de cohésion avec la taille n pour les deux espèces pure et dopée. Cette augmentation est importante lorsque les clusters sont de faible taille et cette cadence diminue au fur et à mesure que l'on avance vers des tailles plus grandes. On remarque aussi que les énergies de cohésion des clusters dopés à l'aluminium sont plus grandes que celles des clusters de phosphore de taille correspondante. Ce qui signifie que l'atome d'aluminium contribue à améliorer considérablement la stabilité des clusters de phosphore purs. On remarque aussi que les énergies de cohésion des deux espèces tendent à converger vers des valeurs limites décrites par deux plateaux horizontaux vers 2.4 et 2.5 eV. Ce qui est tout à fait logique car avec l'augmentation de la taille, on aura tendance à aller vers le massif et par conséquent l'énergie de cohésion convergera vers celle du cristal massif de l'espèce correspondante. Après cette comparaison, on peut conclure que la stabilité des clusters augmente lorsque ceux-ci sont dopés par un atome de métal. Ce qui peut être expliqué par la nature des liaisons qui se forment suite au dopage par l'atome d'aluminium.

En ce qui concerne le cluster P_2 , on peut expliquer la différence d'énergie entre les cas pur et dopé par l'augmentation de la longueur de liaison.

Figure (4-1) : Energie de cohésion/atome des clusters P_n et AlP_n en fonction de leur taille (n).

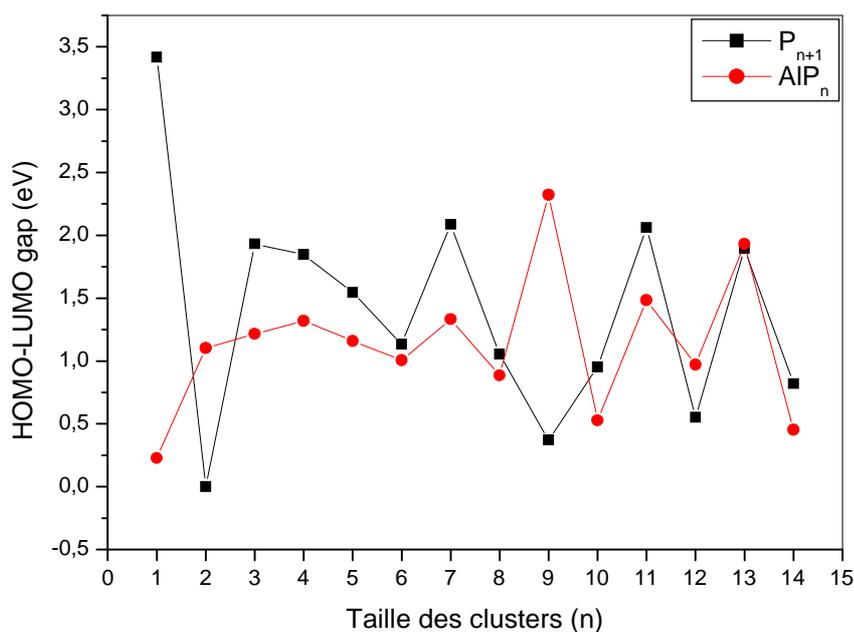


4.4.2 Gap HOMO-LUMO

Le gap HOMO-LUMO est l'équivalent du gap dans les matériaux massifs. C'est une grandeur importante dans le transport électronique dépendant du spin. Il est défini par la différence d'énergie entre le plus haut niveau occupé (HOMO) et le plus bas niveau non occupé (LUMO) dans le spectre des niveaux d'énergie de la structure étudiée. Il peut nous renseigner sur la stabilité d'une structure donnée et sur le degré de réactivité de cette structure face à une excitation extérieure.

Les résultats du calcul du gap HOMO-LUMO des différentes structures sont donnés dans les tableaux (4-1) et (4-3). L'évolution de ce paramètre en fonction de la taille est représentée sur la figure (4-2) pour les structures les plus stables et cela pour les deux espèces P_n et AlP_n . On observe que les gaps HOMO-LUMO présentent une évolution avec des fluctuations paires-impaires et une tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille. La structure la moins réactive est celle du P_2 . Les clusters de taille n impaire ont tendance à afficher des gaps HOMO-LUMO plus grands que ceux des clusters de taille voisine. Ce qui signifie que les clusters de taille n impaire sont plus stables et moins réactifs que ceux des clusters de taille paire voisine. Les clusters AlP_1 , P_3 , P_{10} , AlP_{10} , P_{13} et AlP_{14} possèdent les valeurs les plus faibles des gaps HOMO-LUMO. Ce qui prouve le caractère fortement métallique des liaisons qui règnent dans ces clusters. La structure P_3 est celle qui présente la plus petite largeur de gap. Parmi les structures dopées, la structure d' AlP_9 semble être la plus stable. On remarque aussi que les gaps HOMO-LUMO des clusters d' AlP_n sont généralement inférieurs à ceux des clusters purs P_n de taille correspondante. Ce qui signifie que l'atome d'aluminium affecte considérablement la réactivité des clusters de phosphore purs.

Figure (4-2) : HOMO-LUMO gap des clusters de P_n et AlP_n en fonction de leurs taille.



4.4.3 Potentiel d'ionisation

Avant de décrire les résultats de cette section, nous allons définir le concept du potentiel d'ionisation vertical. L'expérience a montré qu'un électron possédant une énergie de 50 eV et une vitesse de 4.2×10^8 cm/s arrive à traverser des diamètres moléculaires de quelques angströms en un temps égal 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. Autrement dit, c'est l'énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron sans changer la structure du cluster. Pour calculer le potentiel d'ionisation vertical pour les deux espèces, on utilise les formules suivantes :

$$VIP = E(P_n^+) - E(P_n) \quad (4.3)$$

$$VIP = E(AlP_n^+) - E(AlP_n) \quad (4.4)$$

Où : (P_n^+) est l'énergie totale du cation P_n^+ à la configuration la plus stable du cluster P_n .

(AlP_n^+) est l'énergie totale du cation AlP_n^+ à la configuration la plus stable du cluster AlP_n .

$E(P_n)$ et $E(AlP_n)$ sont les énergies totales, à l'état fondamental, des clusters de P_n et AlP_n .

Les résultats du calcul de ce potentiel d'ionisation vertical pour les deux types de clusters sont montrés dans les tableaux (4.1) et (4.3). L'évolution en fonction du nombre d'atomes n pour les clusters les plus stables de chaque taille est représentée sur la figure (4-3). On remarque que pour les deux espèces le potentiel d'ionisation diminue avec l'augmentation de la taille n . Ceci signifie qu'il est plus facile d'extraire un électron dans un système contenant plusieurs atomes que lorsqu'on considère un système réduit. Autrement dit, les structures de grande taille affichent une tendance à libérer facilement des électrons ce qui renseigne davantage sur le caractère métallique des liaisons qui règnent dans les clusters de grande taille. D'autre part, on remarque que les potentiels d'ionisation des clusters dopés à l'aluminium sont plus faibles que ceux des clusters de phosphore purs de taille correspondante. Ce qui signifie que l'atome d'aluminium favorise davantage le caractère métallique des liaisons dans les clusters dopés.

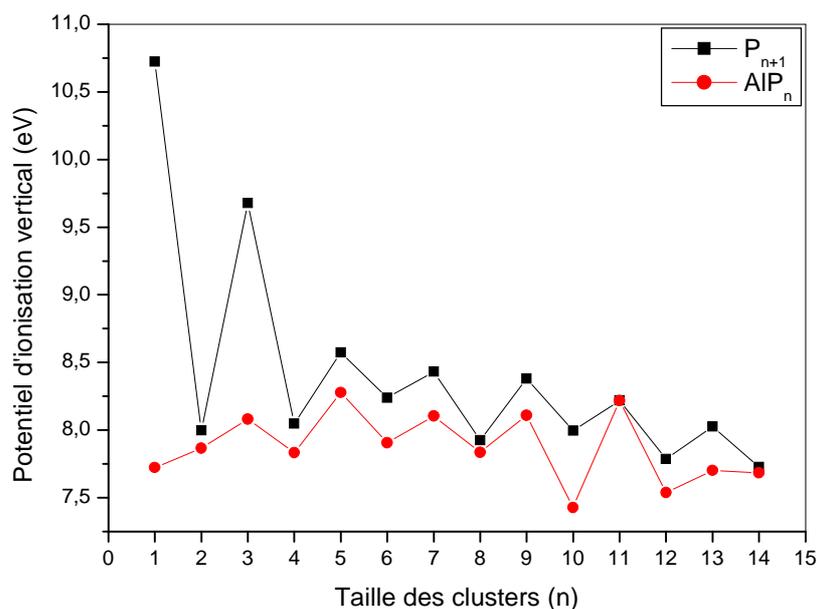


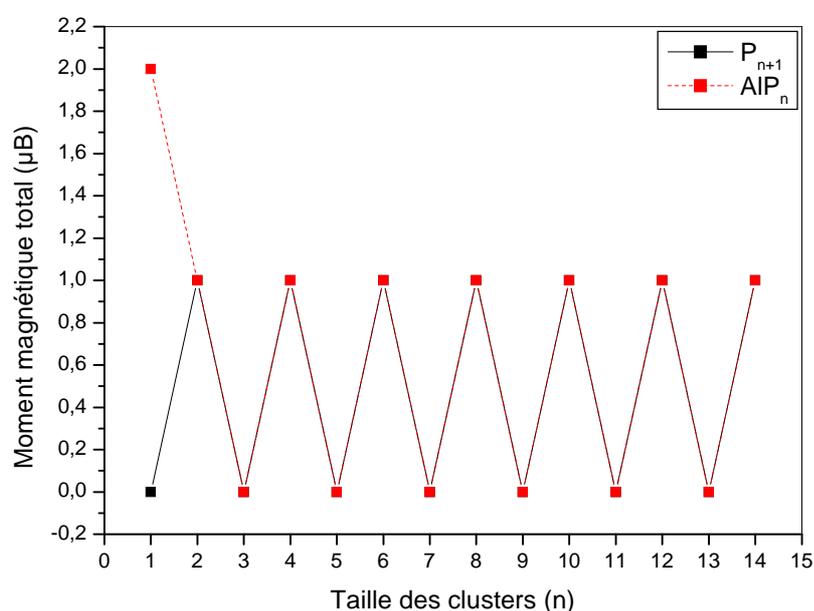
Figure (4-3) : Evolution du potentiel d'ionisation des clusters P_n et AlP_n en fonction de la taille (n).

4.5 Les propriétés magnétiques des clusters P_n et AlP_n

Dans cette partie, nous allons examiner le comportement magnétique des clusters P_n et AlP_n en comparant les clusters purs à ceux dopés. Notre étude se base sur le moment magnétique total défini par la différence entre la charge totale de la population des électrons en spin up et celle en spin down. Avant d'entamer notre analyse, rappelons que l'aluminium a un caractère paramagnétique à l'état massif c-à-d qu'il ne présente pas d'aimantation spontanée. Quant au phosphore, il possède un moment magnétique de spin 1/2. Sur la figure (4-4), on représente graphiquement l'évolution du moment magnétique en fonction de la taille des clusters. On remarque que les moments magnétiques des clusters purs et dopés oscillent entre les valeurs $0 \mu_b$ et $1 \mu_b$ selon que le nombre d'atomes dans le cluster est pair ou impair. Ce qui s'explique par le fait que les atomes de P et Al possèdent tous les deux des configurations électroniques présentant un nombre impair d'électrons de valence. Dans le cluster, les électrons se placent dans le nouveau spectre discret d'énergies de telle sorte à respecter la règle de Hund ; si le nombre total d'atomes dans le cluster est pair, on aura un nombre impair d'électrons, par conséquent le dernier niveau occupé le sera par un seul électron non apparié. Ce qui donne un moment magnétique égal à $1 \mu_b$. Dans le cas contraire (nombre pair d'électrons), le dernier niveau sera occupé par deux électrons appariés et le moment magnétique total sera égal à $0 \mu_b$. Le cas du cluster AlP_1 qui a un moment

magnétique plus élevé comparé aux autres clusters purs et dopés est pathologique. Ce n'est probablement pas la configuration la plus stable de la molécule Al-P. Si les deux atomes Al et P sont suffisamment éloignés l'un de l'autre, les deux spectres d'énergie pour les deux atomes seront indépendants de telle sorte que chacun d'eux aura un électron apparié et un moment magnétique total de $1 \mu_B$ sera observé pour chaque atome. Par conséquent, le moment magnétique total sommé sur les deux atomes sera de $2\mu_B$.

Figure (4-4) : Le moment magnétique total de spin en fonction du nombre de cluster (n).



4.6 Conclusion sur les propriétés physiques

Dans cette partie, nous avons montré par un calcul DFT, l'évolution des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de phosphore purs et dopés à l'aluminium dans la gamme de tailles allant de 2 à 15 atomes. Nous avons montré que l'introduction d'un atome d'aluminium dans des cages de phosphore contribuait à modifier radicalement ses propriétés physiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. K. Rao, P. Jena. Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: A comprehensive analysis, *J. chem. Phys.*, 111. 3, 1999.
- [2] Marco Haser, Structural Rules of Phosphorus, *J. Am. Chem. SOC.* 116, 1994.
- [3] Ghafir Sofiane Abdelkader, Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V à base de Phosphore (AlP, InP), Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen, 2013.
- [4] Yuichi Akahama and Haruki Kawamura, Structural stability and equation of state of simple-hexagonal phosphorus to 280 GPa: Phase transition at 262 GPa, *Phys. rev.* 61. 5, 2000.
- [5] Suzanne Degallaix, Bernhard Ilschner, 2Caractérisation expérimentale des matériaux: Propriétés physiques, thermiques et mécaniques. PPUR, 2007.
- [6] Zhang Jian-Fei, Zhang Meng, Zhao Yan-Wei, Zhang Hong-Yu, Zhao Li-Na, Luo You-Hua, Structural, electronic, and magnetic properties in FeAlAu_{*n*} (*n* = 1–6) clusters: A first-principles study. Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai, China. *Chinese Physics B*, 2015.
-

Conclusion et perspectives

Ce travail de master a été entamé avec l'objectif d'essayer de prédire théoriquement quelques-unes des propriétés physiques et structurales de petits clusters de phosphore purs et dopés à l'aluminium. L'étude a été réalisée par le biais de calculs ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) prise dans l'approximation du gradient généralisé. La formulation utilisée est celle de Kohn –Sham combinée à la méthode des pseudo-potentiels. L'optimisation de la géométrie a été possible grâce à une méthode de dynamique moléculaire -celle du gradient conjugué, intégrée dans le code de calcul SIESTA.

L'étude de petits clusters de P_n et de AlP_n de taille allant de 2 à 15 atomes a été réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, il a fallu déterminer toutes les structures géométriques possibles pour le phosphore pur et dopé. Les structures obtenues sont différentes de celles du matériau massif. En étudiant l'évolution de la structure la plus stable suite à la substitution d'un atome de phosphore par un atome d'aluminium, nous avons remarqué que dans tous les clusters les atomes se placent généralement à la surface des cages. De plus, lorsque la taille augmente, on a tendance à observer des structures de plus en plus compactes.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des nanostructures les plus stables. L'étude des propriétés électroniques a été réalisée via la détermination de l'énergie de cohésion, du gap HOMO-LUMO et du potentiel d'ionisation. L'énergie de cohésion du phosphore dopé est en général plus élevée que celle du phosphore pur. Ce qui signifie que l'introduction de l'atome d'aluminium dans la cage de phosphore tend à renforcer sa stabilité. Dans chaque taille, les isomères obtenus possèdent des énergies inférieures mais non loin de celles des géométries les plus stables.

L'étude de l'évolution du gap HOMO-LUMO en fonction de la taille des clusters de phosphore purs et dopés nous a permis d'identifier les structures les moins réactives et celles présentant un caractère métallique. L'étude a montré que les valeurs du gap HOMO-LUMO du phosphore dopé sont en général inférieures à celles du phosphore pur.

Nos résultats sur le calcul des potentiels d'ionisation des clusters purs et dopés nous indiquent nettement que les valeurs du potentiel d'ionisation du phosphore dopé sont inférieures à celles des clusters purs et que les grandes tailles favorisent le caractère métallique des systèmes.

L'analyse des propriétés magnétiques s'est faite sur la base du moment magnétique total de spin. Cette analyse a montré une alternance du moment magnétique total des deux clusters étudiés entre les deux valeurs $0 \mu_b$ et $1 \mu_b$ selon que le nombre total d'électrons est pair ou impair. Cela pourrait avoir des répercussions intéressantes sur d'éventuelles applications en nanotechnologie, particulièrement dans le domaine de la spintronique.

Comme perspective à notre travail de recherche, nous projetons de pousser davantage notre étude théorique des propriétés physiques de ces nanosystèmes en prenant d'autres paramètres de simulation et d'autres fonctionnelles afin de simuler fidèlement et de manière plus précise les propriétés du phosphore à l'échelle atomique et moléculaire. Le dopage par d'autres espèces (Cu, Ni, Mn, ...etc) peut être envisagé afin de voir l'évolution des propriétés physiques par la modification du dopant.