

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université 8 mai 1945 Guelma



## **THESE DE DOCTORAT**

Présentée à l'Université 8 Mai 1945 GUELMA  
Faculté des mathématiques, de l'informatique et des sciences de la matière  
Département des sciences de la matière

Pour l'obtention du diplôme de

### **DOCTORAT**

Option : Sciences Chimiques

Par

**BOUDERBALA Wissam**

=====

## **Etude des propriétés physico-chimiques des clusters bimétalliques à base de palladium**

=====

Devant le jury :

Président :	Pr. KHATMI Djameleddine	Univ. GUELMA
Encadreur :	Pr. BOUDJAHAM Abdelghani	Univ. GUELMA
Examineur :	Pr. BOUAZZA M. Tahar	Univ. ANNABA
Examineur :	Pr. ALIOUA Kamel	Univ. SOUKAHRAS
Membre Invité :	Pr. ABDAOUI Mohamed	Univ. GUELMA
Membre Invité :	Pr. MERDES Rachid	Univ. GUELMA

2015

## Remerciements

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a été réalisé sous la direction de monsieur le professeur Abdelghani Boudjahem de l'université 8 mai 1945 Guelma.

Mes plus sincères remerciements vont à mon encadreur Mr. Abdelghani Boudjahem, pour avoir accepté de diriger ma thèse de doctorat. Je lui remercie vivement pour le temps qu'il a consacré pour ma thèse. Merci pour vos explications, pour vos conseils, pour votre Patience, pour la qualité de son encadrement, et ses compétences qui m'ont permis de mener à bien ce projet. Je lui suis également reconnaissant pour sa disponibilité et sa qualité humaine qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Khatmi Djameleddine d'avoir accepté de présider cette commission d'examen.

Mes vifs remerciements à Mr. Bouazza M. Tahar, Professeur de l'universitaire de Annaba d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr. Alioua Kamel, professeur à l'université de Souk-Ahras d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Mr. Abdaoui Mohamed et Mr. Merdes Rachid professeurs à l'université de Guelma

Je tiens enfin à remercier les personnes avec lesquelles j'ai travaillé : Soltani Abdelhamid, Chettibi Mossa, et toute l'équipe de (nanomaterials chemistry)

## **Abstract**

The equilibrium geometries, stabilities, electronics and magnetic properties of small  $Pd_nX$  ( $X=Al, Ir$ ) clusters have been systematically investigated by density functional approach. The optimized geometries show that the ground state structures of  $PdX$  clusters prefer a three-dimensional configuration. The binding energy, HOMO-LUMO energy gap, ionization potential, electron affinity, chemical hardness and chemical potential of these clusters are calculated and analyzed. The obtained results exhibit that the binary  $Pd_nX$  are more stable than the pure  $Pd$  clusters. Moreover, the stability of the binary  $PdAl$  clusters is directly related to the number of  $PdAl$  bonds in cluster. For  $PdIr$  clusters, magnetism calculations indicate that the magnetic moment of these clusters are localized on the  $Ir$  atom. At the same time, the  $Ir$  -5d orbital plays a crucial role in the local magnetic moment of the  $Ir$  atom.

**Keywords:**  $Pd_nIr$  clusters; geometrical structures; electronic and magnetic properties

## **Résumé**

Les structures d'équilibres, stabilité, propriétés électroniques et magnétiques des clusters métalliques  $PdX$  ( $X=Al, et Ir$ ) ont été systématiquement étudiée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les géométries optimisées montrent que les structures fondamentales des clusters  $PdX$  préfèrent une configuration tridimensionnelle. L'énergie de liaison, énergie du gap HOMO/LUMO, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique pour ces clusters ont été aussi calculés et discutés. Les résultats obtenus montrent que les clusters bimétalliques sont plus stables que les clusters monométalliques. En outre, la stabilité des clusters binaires  $PdAl$ , est liée directement au nombre de liaison  $Pd-Al$  dans les clusters. Pour les clusters  $Pd_nIr$ , les calculs du magnétisme montrent que le moment magnétique de ces clusters est totalement localisé sur l'atome d'iridium. En même temps, on observe que l'orbitale  $Ir-5d$  joue un rôle crucial dans le magnétisme des clusters  $Pd_nIr$ .

**Mots clés:**  $Pd_nIr$  clusters; géométries structures; propriétés électroniques et magnétiques

## **ملخص**

**مفاتيح** نانو جسيمات استقرار خواص الكترونية و مغناطيسية

في هذا العمل البحثي قمنا بدراسة نظرية للنانو جسيمات المعدنية المحتوية على معدن البلاديوم المخدر بمعدن أخرى: ايريديوم – ألومنيوم. وباستعمال النظرية الدالة الوظيفية للكثافة قمنا بدراسة حسابية حول البنية الهندسية والاستقرار النسبي. والخواص الالكترونية والمغناطيسية لهذه النانو جسيمات تظهر النتائج الحسابية لهذه النانو جسيمات أنها تفضل البنية الهندسية ثلاثية الأبعاد على عكس ذات البعدين. أما فيما يخص الاستقرار الكيميائي والفيزيائي لها قمنا بدراسة طاقة الارتباط وطاقة التفكك والتشرد وفجوة الطاقة من خلال النتائج المتحصل عليها نخلص الى أن النانو جسيمات الأكثر استقرارا هي تلك الجسيمات ثنائية المعدن والأكثر منها على أحادية المعدن، أما فيما يخص استقرار  $PdAl$  فإنه راجع الى عدد الروابط  $Pd-Al$  في هذه الأخيرة. أما بالنسبة لـ  $PdIr$  بخصائصها المغناطيسية لاحظنا أنها متوقعة على ذرة الايريديوم وذلك راجع لمدارها 5d.

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

L'objectif de la simulation en chimie est de déterminer les grandeurs structurales, thermodynamiques, spectroscopiques ou cinétiques accessibles par les méthodes courantes de la chimie quantique et des méthodes de simulation moléculaire [1]. Aujourd'hui la simulation moléculaire, qu'elle soit quantique ou classique, a pris une part essentielle dans tous les domaines de la chimie, elle repose sur une description des structures et un mode de calcul adéquats permettant la combinaison des aspects expérimentaux et théoriques.

Les clusters métalliques font l'objet de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que l'électronique, l'optique, le magnétisme et la catalyse hétérogène. Le contrôle de la taille et la composition des clusters dont la taille varie de 1 à 10 nm, sont aujourd'hui aux sommets des travaux de recherches qui envisagent la conception de nouveaux nanomatériaux avec des propriétés bien spécifiques et très différentes de celles des cristaux macroscopiques. Ces clusters métalliques possèdent des propriétés optiques, électroniques, chimiques et magnétiques tout à fait originales et très différentes de celles des atomes et du solide massif. Elles peuvent trouver de nombreuses applications technologiques prometteuses, comme par exemple pour le stockage de l'information dans les disques durs, dans les domaines de la photonique (nano-optiques, photodétecteurs), dans la nanoélectronique (nanocomposants, capteurs solaires, nanomémoires), du marquage biologique et de la catalyse chimique [2-11].

Nous nous sommes donc intéressés à l'étude des clusters métalliques à base de palladium, à cause de ses applications en catalyse hétérogène surtout leurs activités élevées dans les réactions d'hydrogénations et déshydrogénation [12,13]. En plus, ces clusters montrent une très grande capacité de stockage de l'hydrogène par rapport aux autres métaux de transition. En revanche, l'étude théorique des clusters permet donc d'interpréter et de comprendre les résultats expérimentaux existants, elle permet aussi d'étudier des propriétés difficilement accessibles par l'expérimentation. Par exemple, la structure géométrique, qui est essentielle pour l'interprétation du comportement des clusters, qui ne peut se faire que de manière indirecte. Par contre, elle est directement accessible aux études théoriques associant les méthodes de chimie quantique pour le calcul d'énergie et procédés d'optimisation de géométrie. Pour cette raison nous avons effectué une étude théorique systématique des clusters bimétalliques à base de palladium  $Pd_nX$  ( $X=Al$ , et  $Ir$ ). Dans notre étude, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est bien adapté à l'étude des systèmes nanométrique [14-15]. La stabilité, les propriétés électroniques et magnétiques de

ces clusters  $\text{Pd}_n\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}$ , et  $\text{Ir}$ ) ont été calculées et analysées. Les conclusions tirées de cette étude sont rapportées dans chaque chapitre.

La thèse est présentée en trois chapitres et une conclusion générale. Le premier chapitre est consacré aux aspects théoriques et aux méthodes modernes de la chimie quantique et en réservant une attention particulière pour la méthode DFT. Nous avons aussi présenté de façon globale les clusters et leurs propriétés physico-chimiques. Dans le deuxième chapitre nous présentons l'étude théorique de la stabilité et les propriétés électronique et magnétiques des clusters  $\text{PdIr}$ . Le troisième chapitre est consacré à l'étude théorique des clusters  $\text{PdAl}$ . Les structures d'équilibre, la stabilité relative et les propriétés électroniques de ces clusters monométalliques et bimétalliques ont été calculées et discutées. Enfin, la thèse se termine par une conclusion générale en rappelant les principaux résultats qui ont été obtenus dans notre recherche.

**Référence :**

- [1] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models*, Wiley, 2004.
- [2] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters* Springer, Berlin 1995.
- [3] S. K.Ghosh, A. Pal, S. Kundu, S. Nath, S. Panigrahi, T. Pal. *Chem. Phys. Lett.* 412 (2005) 5.
- [4] R. J. Kubo. *Phys. Soc. Jpn.* 975 (1962) 17.
- [5] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 1975.
- [6] H. A. Atwater. *Sci. Am.* 296 (2007) 56.
- [7] D. W. C. So, S. R. Seshadri. *J. Opt. Soc. Am. B.* 283 (1997) 14.
- [8] H. R. Stuart, D. G. Hall. *Appl. Phys. Lett.* 3815 (1998) 73.
- [9] D. Ricard, P. Roussinol, C. Flytrzanis. *Opt. Lett.* 511 (1985) 10.
- [10] C. R. Henry. *Appl. Surf. Sci.* 252 (2004) 164.
- [11] M. Buchez, M. Maronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos. *Sci.* 2813 (1998) 281.
- [12] M. Che, C.O. Bennett, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55.
- [13] A. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel, M. Bettahar, *C.R. Chimie.* 13 (2010) 1433.
- [14] X.J. Feng, T.T. Cao, L.X. Zhao, Y.M. Lei, Y. Luo, *Eur. Phys. J. D* 50 (2008) 285.
- [15] I. Efremenko, M. Sheintuch, *Surf. Sci.* 414 (1998) 148.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre 1 : Généralité et méthodes de calcul</b>	3
I. Méthodes de calculs quantiques	3
2 Introduction	3
1. Méthodes ab-initio	3
2.1. Approximation relativiste	4
2.2. Approximation de born –oppenheimer	4
2.3. Méthode de Hartree-Fock	6
2.4. Fonctions de bases	8
2.5. Analyse de population de Mulliken	10
2.6. La méthode de poste Hartree-Fock	11
2.7. Méthode des pseudos potentiels de cœur	12
2.8. La théorie de la fonctionnelle de la densité	12
2.8.1. La densité de paire	12
2.8.2. Trou de Fermi et trou de Coulomb	13
2.8.3. Le modèle de Thomas-Fermi	15
2.8.4. L’approximation de Slater de l’échange Hartree-Fock	15
2.8.5. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
2.8.5.1. Le théorème d’existence	16
2.8.5.2. Le principe vibrationnel	17
2.8.6 L’approche de Kohn-Sham	18
2.8.7. Les fonctionnelles d’échange-corrélation	20
2.8.7.1. L’approximation de la densité locale LDA	21
2.8.7.2. L’approximation du gradient généralisé GGA	22
2.8.7.3 Les fonctionnels hybrides	22
3. Les orbitales naturelles NAO et NBO	23
4. L’analyse de population naturelle (NPA)	23
II. Généralité sur les clusters	25
1. Clusters	25
2. Classification des clusters	25
2.1. Classification suivant leurs tailles	25



2.2. Classification suivant leurs liaisons chimiques	26
3. Propriétés physico-chimiques des clusters	26
3.2. Propriétés électroniques	26
3.2.1. Energie d'ionisation	26
3.2.2. Affinité électronique	26
4. Réactivité chimique des clusters	27
5. Propriétés magnétiques	27
Références	27
<b>Chapitre 2 : Stabilité et propriétés électroniques et magnétiques des clusters Pd<sub>n</sub>Ir</b>	
1. Introduction	30
2. Méthode de calcul	32
3. Résultats et discussion	34
3.1. Structures et géométries	34
3.1.1 Etude de la stabilité des clusters Pd <sub>n</sub> Ir	37
3.2 La stabilité des clusters	39
3.3. Énergie de gap HOMO-LUMO	42
3.4. Énergie d'ionisation verticale, affinité électronique verticale et la dureté chimique	43
3.5. Transfert de charge et propriétés magnétiques	45
4. Conclusions	47
Références	48
<b>Chapitre 3 : Propriétés électroniques des clusters Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub></b>	
1. Introduction	50
2. Méthode de calcul	52
3. Résultats et discussion	53
3.1. Structures des clusters	53
3.2. Etude de la stabilité des clusters Pd <sub>n</sub> Al <sub>m</sub>	61
3.2.1. Energie de liaison	61
3.2.2. Energie de gap HOMO-LUMO	62
3.2.3. Énergie d'ionisation verticale (EIV) et l'affinité électronique verticale (AEV)	63
4. Conclusions	67
Références	68
<b>Conclusions générales</b>	71

## **Annexe**

### **Articles**

1- Geometries, stabilities, electronic and magnetic properties of small Pd<sub>n</sub>Ir (n = 1–8) clusters from firstprinciples calculations

Wissam Bouderbala, Abdel-Ghani Boudjahem, Abdelhamid Soltani

Molecular Physics

2- First-principles calculations of small Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> (n + m ≤ 6) clusters

Wissam Bouderbala, Abdel-Ghani Boudjahem

Physica B 454 (2014) 217–223

## Liste des tableaux

Tabl N°	Titre	Page
<b>Chapitre 2</b>		
1	* Energie de liaison ( $E_b$ ), longueur de liaison ( $R$ ) et la fréquence de vibration ( $\omega$ ) des dimères Pd <sub>2</sub> , Ir <sub>2</sub>	33
2	* Les symétries (Sym), les énergies relatives ( $\Delta E$ ), les énergies de liaison par atome ( $E_b$ ) et les longueurs de liaison ( $R_{Pd-Pd}$ , $R_{Pd-Ir}$ )	36
3	* Ecart énergétique HOMO-LUMO ( $E_g$ ), l'énergie d'ionisation verticale (EIV), l'affinité électronique verticale (AEV) et la dureté chimique ( $\eta$ )	42
4	* Les charges moyennes des atomes Pd et Ir	46
5	* Le moment magnétique total des clusters Pd <sub>n</sub> Ir en ( $\mu_T$ ), le moment magnétique local de l'atome d'iridium en ( $\mu_{Ir}$ ), la charge des orbitales 5d, 6s et 6p respectivement Dans les clusters Pd <sub>n</sub> Ir.	47
<b>Chapitre 3</b>		
1	* Energie de liaison ( $E_b$ ), longueur de liaison ( $R$ ) et la fréquence de vibration ( $\omega$ ) des dimères Pd <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub>	52
2	* Symétries (Sym) et les longueurs de liaison ( $R_{Pd-Pd}$ , $R_{Pd-Al}$ , $R_{Al-Al}$ ) des clusters	54
3	* Energie de liaison par atome, énergie de gap ( $E_G$ ), énergie d'ionisation verticale (EIV), l'affinité électronique verticale (AEV) et fréquences de vibration	56

## Liste des figures

figure N°	Titre	Page
<b>Chapitre 2</b>		
1	* Structures optimisées pour les clusters Pd <sub>n</sub> Ir. (na) les structures les plus stables. (nb-nf) les structures les moins stables	34
2	* Variation de l'énergie de liaison par atome en fonction de la taille du cluster	40
3	* Variation de la différence de l'énergie du second ordre en fonction de la taille du cluster	41
4	* Variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille du cluster	41
5	* Variation de l'énergie de gap en fonction de la taille du cluster	41
6	* Variation de l'énergie d'ionisation verticale (EIV) en fonction de la taille du cluster	43
7	* Variation de la dureté chimique ( $\eta$ ) en fonction de la taille du cluster	44
8	* Variation de l'affinité électronique verticale (AEV)	44
<b>Chapitre 3</b>		
1	* Structures optimisées des clusters monométalliques et bimétalliques	55
2	* La variation des énergies de liaison par rapport au nombre d'atomes d'Al de pentamères et hexamères clusters	62
3	* La variation des écarts énergétiques HOMO-LIMO en fonction du nombre d'atomes d'aluminium pour les clusters bimétalliques Pd <sub>n</sub> Al <sub>m</sub> (n+m = 5-6)	63

4	* L'affinité électronique verticale en fonction du nombre d'atome (Pd, Al) pour les clusters monométalliques	65
5	* L'énergie d'ionisation verticale en fonction du nombre d'atome (Pd, Al) pour les clusters monométalliques	65
6	* L'énergie d'ionisation verticale en fonction du nombre d'atome d'aluminium pour les clusters bimétalliques (pentamères et hexamères)	66
7	* Variation de l'affinité électronique en fonction du nombre d'atome d'aluminium pour les clusters bimétalliques (pentamères et hexamères)	67

## Liste des abréviations

DFT: La théorie de la fonctionnelle de la densité

HF : Méthode Hartree-fock

$E_G$  : Ecart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante

HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée

LUMO : Plus basse orbitale moléculaire vacante

NBO : Les orbitales naturelles de liaison (natural bond orbitals)

BE : Energie de liaison par atome (eV/atome)

EIV : Energie d'ionisation vertical

AEV : Energie de l'affinité électronique verticale

$\Delta^2E$  : La différence d'énergie du second ordre

$\Delta E$  : L'énergie de fragmentation

$\eta$  : La dureté chimique

LDA : L'approximation de la densité locale

GGA : L'approximation du gradient generalize

NPA : L'analyse de population naturelle (natural population analysis)

SCF: La méthode du champ auto-cohérent (Self Consistent Field)

STO : Orbitales de type Slater (Slater Type Orbital)

GTO : Orbitales de type gaussiennes

CLOA : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques

# **CHAPITRE 1**

## Méthodes de calculs quantiques

# I. Méthodes de calculs quantiques

## 1. Introduction

Afin d'étudier les clusters métalliques qui font l'objet de notre thèse, nous avons besoin de connaître les propriétés structurales et énergétiques de ces clusters, Ces propriétés, telles que la géométrie, les fréquences vibrationnelles, l'énergie de liaison et les moments magnétiques, qui peuvent être obtenues par un calcul quantique *ab initio*. Pour cela, il est nécessaire de choisir une méthode de calcul ainsi que des fonctions de base sur lesquelles développer la fonction d'onde moléculaire. Pour les calculs quantiques, on distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

1- Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à  $n$  électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi(1,2,\dots,n)$ .

2- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, qui tient compte de la corrélation électronique très efficace, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

## 2. Méthodes *Ab-initio*

La chimie quantique consiste à déterminer les différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique.

L'équation principale dans la mécanique quantique des états stationnaires est l'équation de Schrödinger qui s'écrit :  $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$  (1)

Où  $\mathbf{H}$  est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons.  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système,  $E$  est l'énergie totale.

Les valeurs propres de  $\mathbf{H}$  sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondante sont les fonctions propres associées. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc la stabilité relative (études des conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois compte tenu de la remarque qui suit, la précision avec laquelle on peut estimer les calculs des quantités est très



variable avec la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

Dans les méthodes ab-initio [1] l'hamiltonien est défini et on choisit une forme (avec des paramètres variables) pour la fonction d'onde. A partir de ce point, la méthode variationnelle est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie.

## 2.1. Approximation non relativiste

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du Système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage des spins.

## 2.2. Approximation de Born –Oppenheimer

La première étape pour l'application de Schrödinger du problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de *Born – Oppenheimer* [2].

Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux plus lourds changent leurs positions. Cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes.

L'équation (1) devient.

$$H_{el}\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{eff}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2)$$

Où  $H_{el}$  est l'hamiltonien électronique,  $\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons  $r$  aussi bien que des coordonnées des noyaux  $\mathbf{R}$  et  $E_{eff}(\mathbf{R})$  est l'énergie effective qui dépend des coordonnées des noyaux,  $H_{el}$  l'hamiltonien défini dans l'équation (3) est pour une molécule contenant  $n$  électrons, ayant une masse  $m_e$  et  $n$  noyaux avec les indices  $i$  et  $\alpha$  respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation de Schrödinger en  $n$  équations à un électron qui serait plus simples à résoudre. L'équation (3) peut s'exprimer d'une façon simple en introduisant les unités atomiques.

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{8\pi^2 m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

Energie cinétique	Attraction	Répulsion
Electrons	électrons noyaux	électrons électrons

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

On va se limiter à des systèmes à couche fermée en anglais (*closed-shell*); (c'est-à-dire n'ayant pas d'électrons célibataires) pour résoudre l'équation de Schrödinger. On va approximer la fonction d'onde  $\Psi$  qui est une fonction avec  $n$  coordonnées d'électrons (les noyaux étant gelés) par  $n$  fonctions mono-électronique avec les symboles  $\chi$ ,  $\Phi$  ou  $\Psi$  le carré de la fonction d'onde, pour une configuration donnée (fonction des orbitales occupées) est interprétée comme la densité électronique en ce point de l'espace. La fonction d'onde n'a pas un terme décrivant le spin, car ce terme est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $\xi$  doit être introduite. La coordonnée de spin  $\xi$  prend les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ . La fonction d'onde de spin aligné le long de l'axe (+)  $z$  est  $\alpha(\xi)$  et celle pour le spin aligné le long de l'axe (-)  $z$  est  $\beta(\xi)$ . Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique)  $\Phi(\mathbf{r})$  et de la fonction d'onde de spin  $\alpha(\xi)$  ou  $\beta(\xi)$  est appelée spin orbitale avec la notation  $\chi(\mathbf{r}, \xi)$ . Pour un système ayant  $n$  électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitale [3].

$$\Psi_{produit} = x_1(1) \cdot x_2(2) \cdot x_3(3) \cdot x_4(4) \quad (5)$$

Ici  $\chi_i(i) = \chi_i(x_i, y_i, z_i, \zeta_i)$  représente le spin orbitale de l'électron  $i$ . La fonction d'onde représentée par l'équation (5) n'est pas complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (2) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons  $i$  et  $j$  sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spins orbitales pour un atome à couche fermée sont écrits sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_1) & L & \varphi_k(x_1) \\ \varphi_i(x_2) & \varphi_j(x_2) & L & \varphi_k(x_2) \\ M & M & & M \\ \varphi_i(x_N) & \varphi_j(x_N) & L & \varphi_k(x_N) \end{vmatrix}$$

Le facteur de normalisation pour la fonction ( $\psi$ ) est  $1/(N!)^{1/2}$ ,  $N$  étant le nombre d'électrons,  $\varphi_i$  est une spin-orbitale

### 2.3. Méthodes Hartree-Fock

A partir de l'hamiltonien électronique, l'équation (4) et de la norme de la fonction d'onde (6), on peut déterminer l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree Fock. Si on se limite à des systèmes à couche fermée en anglais (closed shell), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit : ne prend en compte que les orbitales spatiales  $\Phi$ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales où nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité).

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad (6)$$

Ici  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $i$  et  $F_i$  est l'opérateur de Fock donnée par :

$$F_i = h(1) + \sum_j [2j_i - K_i(1)] \quad (7)$$

Dans l'équation (7) le terme  $h(1)$  est l'opérateur monoélectronique.

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2_i - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad (8)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux, le terme  $J_i$  est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1)\Phi_j(2) dr_{12} \quad (9)$$

Où  $K_i$  l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante.

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1)\Phi_j(2) dr_{12} \quad (10)$$

L'intégrale de coulomb a un analogue classique, alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par les sommations sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11)$$

Où`

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_{ij}} \right) \Phi_j(1) dr_{12} \quad (12)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont définies en fonction des orbitales  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$ . Ce que veut dire que pour déterminer  $F_i$  (1) dans (7) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales  $\Phi_i$ . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (6) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ autocohérent en anglais (**SCF = Self Consistent Field**), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire

L'équation (6) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques en utilisant la symétrie sphérique. Pour les molécules qui ont des degrés de symétrie plus basse, on utilise une méthode proposée par *Roothaan* et *Hall* [4,5]. **Hall** et indépendamment **Roothaan** ont démontrés qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, l'équation intégral-différentielles peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires,  $\Psi(\mathbf{r})$  seront exprimées comme une combinaison linéaire de  $n$  fonctions mono électronique atomiques, lesquelles seront elles-mêmes exprimées en une combinaison linéaire de  $m$  fonctions atomiques appelées  $f$  «les fonctions de bases ».

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (13)$$

Avec  $N = \sum_{i=1}^n n$  S'il y a  $n$  atomes

Ici  $C_{\mu i}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base  $\Phi$ . Si l'on substitue l'équation (13) dans l'équation (6), en multipliant de chaque côté par  $\Phi_v$  en intégrant on obtient les équations Roothaan qui s'écrivent de manière compacte sous la forme matricielle :

$$FC = SC\varepsilon \quad (14)$$

Ici  $F$  est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} dr \quad (15)$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} dr \quad (16)$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et  $\epsilon$  est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (14) est résolue d'une manière identique à celle utilisée pour les équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en prenant à priori une valeur pour les coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

## 2.4. Fonctions de bases

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

\* Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater (*STO*) [6]  $n, l$  et  $m$  qui sont des nombres quantiques principale effectif, secondaire et magnétique  $r, \theta$  et  $\phi$  sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron,  $Y(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques et  $\xi$  est l'exposant de Slater, s'inscrivent dans leur forme générale.

$$x_{n,l,m}^S(r, \theta, \phi) = N.r^{n-1}.e^{-\xi r}.Y(\theta, \phi) \quad (17)$$

\* Le second type de bases est formé de gaussiennes (*GTO*), ont été proposées par Boys [7]. Ces fonctions sont des puissances de  $x, y, z$  multiplié par  $\exp(-\alpha r^2)$ ,  $\alpha$  étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques, elles sont de la forme.

$$x_{ijk}^G(x, y, z) = N.x^i.y^j.z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (18)$$

\* Par contre, les bases gaussiennes ont une représentation des orbitales atomique assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec  $r$ ) alors que leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a une multitude de

bases de gaussiens possibles pour effectuer un calcul **SCF** les plus communément utilisées sont celles développées par *Pople et al* [8].

\* La base plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

\* Le niveau suivant développé par *Pople* [8] comprend les bases split-valence telles que (3-21G, 4-31G et 6-31G) où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composés des nombres de gaussienne donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s. Trois gaussiennes pour une fonction représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G\* ; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G (d). La base 6-31 G\* ou 6-31G (d) signifie qu'un jeu de fonction (d) a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G\*\* ou 6-31G (p, d) signifie qu'un jeu de fonctions (p) a été ajouté aux hydrogénés et que des fonctions (d) ont été ajoutés aux autres atomes. (\*) Pour démultiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la dédoubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période, deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2p. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « CC-PVTZ », quadruple zêta « CC-PVQZ » [9,10].

## 2.5. Analyse de population de Mulliken

Deux quantités utiles qui peuvent être obtenues à partir des résultats d'un calcul **SCF** sont les énergies d'ionisation et les populations de Mulliken. L'analyse de population de Mulliken [11], est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule. Mulliken divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases  $\Phi_\mu$  et  $\Phi_\nu$ .

$$\psi_{2,\mu\nu} = C_{\mu_2} \Phi_{\mu_2} + C_{\nu_2} \Phi_{\nu_2} + 2C_\mu C_{\nu_2} S_{\mu\nu} \quad (19)$$

$$Q_{\mu\nu} = 2C_\mu C_{\nu_2} S_{\mu\nu} \quad (20)$$

Les termes  $c_\mu$  et  $c_\nu$  sont les coefficients des orbitales moléculaires calculés par méthode **SCF**.

La population totale pour la fonction de base  $\Phi_\mu$  est :

$$P_{\mu\nu} = C_\mu^2 + \sum_{\nu \neq \mu} C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \quad (21)$$

La somme de toutes les populations associées à chaque fonction de base sur un atome particulier est définie comme la population atomique totale «Gross Atomic Population».

$$P_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu} \quad (22)$$

A partir de cette valeur, on peut définir la charge atomique totale sur l'atome  $A$  comme  $q_a = Z_A - P_A$  ou  $Z_A$  est le nombre atomique pour  $A$ .

L'information qualitative sur la liaison entre l'atome  $A$  et  $B$  est fourni par la population totale de recouvrement des orbitales.

$$P_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu} \quad (23)$$

En utilisant ces définitions, des concepts comme ceux des «électrons Withdrawing » ou de facilité à la donation, les caractères liants ou antiliants peuvent être étudiés. Un des points faibles de l'analyse de Population de Mulliken est sa dépendance par rapport aux bases utilisées.

## 2.6. La méthode de poste Hartree-Fock

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree-Fock plusieurs méthodes post Hartree-Fock [12] ont été proposées. Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons, qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant. Les deux familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations ( $C_I$ ) et la théorie des perturbations (Moller- Plesset) [13]. L'interaction de configuration est la combinaison linéaire du déterminant de Slater dans lesquels quelques orbitales occupées sont remplacées par les orbitales inoccupées, générant ainsi des configurations électroniques qui sont prises en compte lors du calcul.

D'autre part dans la théorie de perturbation de Moller- Plesset [13] on partitionne l'hamiltonien total en deux, une partie  $\mathbf{H}_0$  qui a les fonctions propres du déterminant Hartree Fock et les valeurs propres et une partie perturbée  $\mathbf{V}$ . L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Ces deux méthodes post-Hartree Fock corrigent les énergies Hartree-Fock. On peut noter cependant que l'interaction de configuration est une méthode variationnelle contrairement à la méthode de Moller –Plesset.

## 2.7. Méthodes des pseudos potentiels de cœur

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que c'est les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est parfois avantageux de remplacer les électrons de cœurs par des potentiels effectifs. En ne traitant explicitement que les électrons de valence, on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physicochimiques des molécules, mais on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudos potentiels de cœur [14] les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur mono-électronique appelé pseudo potentiel. Un avantage supplémentaire des pseudos potentiels est que les effets relativistes peuvent être introduits dans le pseudo potentiel lui-même et de ce fait, un programme moléculaire non relativiste peut être utilisé pour le calcul des molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification de Mendeleïev [15].

## 2.8. La théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes de type Hartree-Fock ne traitent que partiellement le problème poly-électronique et l'ajout de la corrélation électronique rend ces méthodes coûteuses d'un point de vue numérique. Une alternative proposée est de ne s'intéresser qu'à l'énergie et non pas à la fonction d'onde. En effet, L'énergie d'un système poly-électronique peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité [16]. On peut formuler la densité électronique comme l'intégrale du carré de la fonction d'onde :

$$\rho(x_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (24)$$

Notons que la densité est une observable alors que la fonction d'onde n'en est pas une. La densité électronique étant une fonction de l'espace  $\rho(x, y, z)$ , on conserve quatre variables pour toute taille du système. Par contre, les méthodes basées sur la fonction d'onde utilisent des fonctions mathématiques à  $4N$  variables avec  $N$  le nombre d'électrons qui croît très rapidement avec la taille du système. La DFT est reconnue comme une méthode alternative connue des physiciens et a acquis sa notoriété chez les chimistes dans les années 1980 avec l'approximation de la densité locale. Puis elle connut un franc succès avec l'arrivée des fonctionnels hybrides dans les années 1990. On décerna le prix Nobel de chimie à Walter Kohn pour son travail sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en 1998, environ quarante ans après l'énoncé de son premier théorème.



Aujourd'hui, la DFT a fait ses preuves, elle est connue par tout chimiste théoricien et on retrouve cette méthode dans un grand nombre de publications scientifiques \*. On utilise la DFT pour optimiser les géométries des molécules, pour étudier la réactivité, pour déterminer des constantes spectroscopiques, pour simuler des spectres, etc. De plus cette méthode, permettant initialement de déterminer uniquement la structure électronique de l'état fondamental, s'étend maintenant aux états excités avec la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. Comme nous le verrons, il n'existe cependant pas de fonctionnelle dite (universelle) et il est préférable de connaître le problème afin d'utiliser le potentiel adéquat. Le formalisme qui suit se base sur la densité électronique et nous commencerons par énoncer les principales propriétés mathématiques qui concernent cette quantité fondamentale.

### 2.8.1. La densité de paire

Il est possible d'étendre la définition de la densité électronique qui permet de trouver un électron de spin arbitraire dans un certain élément de volume à la probabilité de trouver une paire d'électrons de spin  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  simultanément dans deux éléments de volume  $dr_1$  et  $dr_2$ . La quantité qui contient cette information est la densité de paire  $\rho_2(x_1, x_2)$  que l'on définit comme :

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_3 \dots dx_N \quad (25)$$

Cette quantité est d'une grande importance car elle contient toute l'information sur la corrélation électronique. Dans le cas d'un système non-interagissant, la densité de paire se réduit à un simple produit des densités individuelles :

$$\rho_2(x_1, x_2) = \frac{N-1}{N} \rho(x_1) \rho(x_2) \quad (26)$$

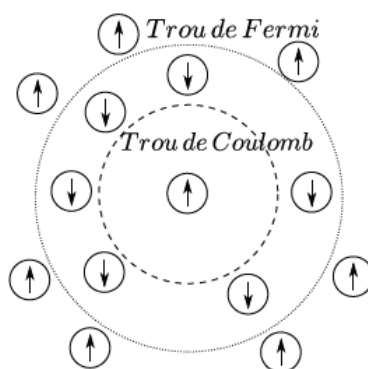
On peut utiliser les deux expressions précédentes pour obtenir une expression plus générale de la densité de paire en introduisant le trou d'échange et de corrélation  $h_{XC}(x_1; x_2)$  :

$$\rho_2(x_1, x_2) = \rho(x_1) \rho(x_2) + \rho(x_1) h_{xc}(x_1; x_2) \quad (27)$$

On constate que la densité de paire est la somme de la densité de paire non-interagissant avec une correction traduite par la fonction mathématique  $h_{XC}(x_1; x_2)$  qui apporte la corrélation électronique. Cette fonction comprend une correction d'échange qui prend compte le gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli et une contribution à la corrélation qui traduit le juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'états de spin différents sont séparés.

## 2.8.2. Trou de Fermi et trou de Coulomb

L'idée de fonction de trou d'échange-corrélation permet de comprendre comment la corrélation d'échange et de Coulomb affecte la distribution électronique dans un atome ou une molécule. Pour illustrer cette dernière affirmation, il faut considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou de par sa forme a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région proche entourant l'électron et également de définir la position la plus probable pour un électron de spin différent au voisinage de l'électron (Figure 1). Utilisant ces nouveaux concepts, considérant le potentiel électrostatique  $\hat{V}_{ee}$  défini dans l'hamiltonien initial :



**Figure 1.** Représentation schématisée du trou de Coulomb (cercle interne) et du trou de Fermi (Cercle externe) au voisinage d'un électron.

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j \geq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (28)$$

Ceci donne, avec l'équation précédente (27) :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(x_1)hXC(x_1; x_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (29)$$

Le premier terme de cette équation est l'énergie classique d'interaction électrostatique d'une distribution de charge avec elle-même. Il est important de souligner ici que ce terme contient l'erreur de self-interaction (SIE)<sup>1</sup>. Le second terme représente l'interaction entre la densité de charge et la distribution de charge du trou d'échange-corrélation. Ce terme inclut la correction de la self-interaction<sup>1</sup> et tous les effets de corrélation électronique. Le trou d'échange et de

<sup>1</sup>L'erreur de self-interaction est due au fait que chaque électron interagit avec lui-même (erreur d'auto-interaction En Français), dans un système à un seul électron : ce premier terme est différent de zéro ! Notons que cette erreur est automatiquement corrigée dans le formalisme de Hartree-Fock ( $J_{ij} - K_{ij} = 0$  quand  $i = j$ ). Dans l'équation 28, il devrait l'être via hXC si sa forme exacte était connue

corrélacion peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de coulomb, pour la corrélacion :

$$h_{xc}(r_1; r_2) = h_X^{\sigma^1=\sigma^2}(r_1; r_2) h_C^{\sigma^1, \sigma^2}(r_1; r_2) \quad (30)$$

Le trou d'échange  $h_X$  est le trou exprimé dans la densité électronique, conséquence du principe de Pauli qui s'applique uniquement aux électrons de même spin. Le trou de Coulomb  $h_C$  agit sur les électrons de spin quelconque et représente le trou dans la densité électronique résultant de l'interaction électrostatique (Figure 1).

### 2.8.3. Le modèle de Thomas-Fermi

La première tentative d'utilisation de la densité électronique plutôt que de la fonction d'onde pour obtenir des informations sur la structure électronique d'un système remonte aux travaux de Thomas et Fermi en 1927 [17]. L'approche de Thomas et Fermi est un modèle statistique quantique qui prend seulement en compte l'énergie cinétique, ainsi que les interactions noyaux-électrons et électrons-électrons qui sont quant à elles traitées de façon classique. Ils proposèrent comme expression de l'énergie cinétique, basée sur un gaz uniforme d'électrons, la relation suivante :

$$T_{TF}[\rho(x_1)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(x) dx \quad (31)$$

Si l'on rajoute les expressions classiques des interactions noyaux-électrons et électrons-électrons, on obtient l'expression de Thomas-Fermi pour l'énergie d'un atome :

$$T_{TF}[\rho(x_1)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(x) dx - Z \int \frac{\rho(x_2)}{r} dx + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (32)$$

Ici, l'important n'est pas de savoir si cette énergie décrit bien l'énergie d'un atome, ce qui n'est sûrement pas le cas du fait de l'approximation faite sur l'énergie cinétique et l'absence d'échange et de corrélacion électronique. Mais l'intérêt de cette expression vient du fait que l'énergie est donnée seulement en fonction de la densité.

### 2.8.4. L'approximation de Slater de l'échange Hartree-Fock

Un autre exemple de l'utilisation de la densité comme quantité centrale dans la détermination de l'énergie d'échange est l'approche de Slater en 1951 [18, 19]. Cette approximation n'était pas dédiée originellement à la DFT mais à la simplification du problème complexe de la contribution d'échange non local dans le cas de la méthode Hartree-Fock. Comme nous l'avons

vu précédemment, la contribution d'échange peut s'exprimer comme l'interaction entre la densité de charge d'un spin  $\sigma$  et le trou de Fermi du même spin :

$$E_x = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) h_x(r_1; r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (33)$$

L'idée de Slater est de considérer un trou d'échange local à une symétrie sphérique et centré autour d'un électron en  $r_1$ . On admet aussi que, dans la sphère, la densité est constante avec comme valeur  $\rho(r_1)$  ; de plus,  $\rho(r_1) = 0$  en dehors de la sphère. Sachant que le trou de Fermi contient exactement une charge élémentaire, le rayon de cette sphère peut s'exprimer comme :

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho(r_1)^{-1/3} \quad (34)$$

De l'électrostatique, il est connu que le potentiel d'une sphère uniformément chargée de rayon  $r_s$  est proportionnel à  $\rho(r_1)^{1/3}$  ce qui nous donne comme expression approchée de l'énergie d'échange :

$$E_x[\rho] : C_x \int \rho(r_1)^{4/3} dr_1 \quad (35)$$

Nous avons remplacé le terme non-local de l'approximation d'Hartree-Fock par un terme qui dépend uniquement de la densité locale. Pour accroître l'efficacité de cette formulation, Slater propose d'introduire un paramètre semi-empirique  $\alpha$  au niveau du pré-facteur  $C_x$ . Ceci nous donne finalement l'expression de la méthode  $X\alpha$  de Slater aussi appelée la méthode Hartree-Fock-Slater (HFS) :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(r_1)^{4/3} dr_1 \quad (36)$$

Il est possible de combiner le précédent modèle de Thomas-Fermi avec celui de Slater pour obtenir une fonctionnelle de l'énergie qui inclut désormais l'énergie cinétique et la contribution de Coulomb classique ainsi que les effets quantiques d'échange (cette fonctionnelle est connue sous le nom de modèle Thomas-Fermi-Dirac). L'idée qui germe alors est de savoir s'il est possible de tout exprimer en fonction de la densité.

## 2.8.5. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

### 2.8.5.1. Le théorème d'existence

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien électronique  $H_e$ , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$  Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  fixe complètement

l'hamiltonien  $H_e$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [16] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel externe unique. Ce théorème se démontre assez facilement en utilisant un raisonnement par l'absurde et nous n'étendrons pas ici sur cette dérivation. Hohenberg et Kohn démontrent qu'il ne peut pas y avoir deux potentiels externes différents qui donnent la même densité de l'état fondamental. Le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est déterminé de manière univoque par la densité de l'état fondamental  $\rho_0$ :

$$\rho_0 \rightarrow \{N, Z, R\} \rightarrow H_e \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0 \quad (37)$$

On peut exprimer l'énergie de l'état fondamental comme fonctionnelle de la densité :

$$E_0[\rho] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{Ne} dr \quad (38)$$

On définit finalement la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}[\rho]$  telle que :

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] = \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle \quad (39)$$

Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous connaissons la partie classique de l'interaction entre électrons.

### 2.8.5.2. Le principe variationnel

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Maintenant, comment être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental ? Le second théorème de Hohenberg et Kohn [16] nous apporte une réponse à cette question en traitant le problème de la façon suivante : pour une densité d'essai  $\rho(r)$  qui satisfait aux conditions

$\rho(r) \geq 0$ ,  $\int \rho(r) dr = N$ , associées à un potentiel externe  $\tilde{v}_{\text{ext}}$ , l'énergie fonctionnelle définie plus haut (Eq. 38) représente une limite supérieure à l'énergie de l'état fondamental  $E_0$ . Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé sous la forme :

$$E_0 \leq E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (40)$$

La preuve de cette inégalité découle du principe variationnel de la fonction d'onde pour résumer, toutes les propriétés du système définies par le potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  sont déterminées par la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle atteint sa valeur minimale si et seulement si cette densité est celle de l'état fondamental. Nous ne pouvons pas transférer cette stratégie à la détermination des énergies d'un état électronique excité. On parle souvent de théorie de l'état fondamental ou (ground state only theory) en anglais. Bien que les théorèmes de Hohenberg et Kohn apportent une preuve qu'il est possible de décrire les propriétés électroniques du système au travers de la densité de l'état fondamental, ceux-ci n'apportent pas de solution pour déterminer cette densité de l'état fondamental.

## 2.8.6. L'approche de Kohn-Sham

### Les équations de Kohn-Sham

Revenons à l'approche de Hartree-Fock dans laquelle on définit un déterminant de Slater, solution exacte du problème des  $N$  particules non-interagissantes se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{\text{HF}}$ . On connaît alors la forme exacte de l'énergie cinétique, somme des énergies cinétiques indépendantes déterminées sur la base des spin-orbitales elles-mêmes construites afin de minimiser l'énergie  $E_{\text{HF}}$  sous la contrainte d'orthogonalité. Ainsi, de manière générale, il est possible de construire un système non-interagissant basé sur un hamiltonien qui contient le potentiel effectif local  $V_s(r)$  :

$$H_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_s(r) \quad (41)$$

Cet hamiltonien ne contient pas de termes d'interaction électron-électron. Il définit bien le cas d'un système de particules non-interagissantes. De plus, la fonction d'onde de l'état fondamental est un déterminant de Slater noté  $\Theta_S$  construit sur la base des orbitales de Kohn-Sham<sup>2</sup>  $\chi$  déterminées de manière analogue au problème Hartree-Fock par l'équation mono-électronique suivante :

$$\hat{f}^{KS} x_i = \varepsilon_i x_i \quad (42)$$

Avec l'opérateur mono-électronique de Kohn-Sham  $\hat{f}^{KS}$  défini comme :

<sup>2</sup> Afin de différencier ces orbitales de celles issues du problème HF, on nomme généralement ces orbitales les orbitales de Kohn-Sham (KS).

$$\hat{f}^{KS} x_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(r) \quad (43)$$

La densité du système réel peut alors être exprimée en fonction des orbitales de Kohn-Sham :

$$\rho_S(r) = \sum_{i=1}^N |x_i(r, s)|^2 = \rho(r) \quad (44)$$

L'idée de Kohn et Sham [20] est de réaliser que si on n'est pas capable de déterminer assez précisément l'énergie cinétique par une fonctionnelle de la densité, il serait plus judicieux de se concentrer sur le calcul de la contribution majoritaire à cette énergie cinétique de manière exacte. On peut donc exprimer l'énergie cinétique du système non-interagissant construit avec les orbitales de Kohn-Sham qui, elles contiennent toutes les informations sur la densité du système réel en interaction.

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle x_i | \nabla^2 | x_i \rangle \quad (45)$$

Bien entendu, l'énergie cinétique du système non-interagissant n'est pas égale à l'énergie cinétique du système en interaction bien que ces systèmes partagent la même densité. Kohn et Sham proposèrent ainsi la décomposition de la fonctionnelle universelle :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + K[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (46)$$

Avec l'énergie d'échange-corrélation définie comme :

$$E_{XC}[\rho(r)] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - K[\rho]) \quad (47)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation contient toutes les contributions inconnues. Bien qu'appelée fonctionnelle d'échange-corrélation, cette fonctionnelle comprend non seulement les effets non classiques dus à la self-interaction, ou à l'échange et à la corrélation mais aussi la contribution non classique à l'énergie cinétique. Il reste maintenant à savoir comment définir  $V_s$  qui caractérise la même densité que le système réel. Exprimons l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho] + K[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (48)$$

En utilisant la définition de la densité électronique comme somme des carrés des orbitales de Kohn-Sham (Eq. 44), et en remplaçant les différents termes dans l'équation précédente (Eq. 48), on constate que le seul terme inconnu est le terme d'échange-corrélation  $E_{XC}$ . Comme nous l'avons vu dans l'approche de Hartree-Fock, il suffit maintenant d'appliquer le principe variationnel et de minimiser l'énergie sous la contrainte  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ . On obtient finalement un jeu d'équations similaires aux équations de Hartree-Fock et, par identification avec l'opérateur de Kohn-Sham, on en déduit la forme du potentiel  $V_S$  :

$$V_S(r) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (49)$$

Si l'on connaît les contributions au potentiel, on peut déterminer les orbitales de Kohn-Sham et donc la densité de l'état fondamental et l'énergie de l'état fondamental. On remarque que le potentiel ( $V_S$ ) dépend lui-même des orbitales de Kohn-Sham. Il faut donc résoudre ces équations de manière auto-cohérente tout comme pour les équations de Fock. On définit finalement le potentiel d'échange-corrélation comme la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (50)$$

Il est très important de souligner ici que si l'on connaît la forme exacte de l'énergie  $E_{XC}$ , la stratégie énoncée plus haut nous délivre l'énergie exacte du système, valeur propre de l'opérateur hamiltonien  $H$  de l'équation de Schrödinger. Aucune approximation n'étant introduite dans le formalisme de Kohn-Sham, cette approche est en principe exacte. L'approximation se fait au niveau de la forme explicite de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  et du potentiel  $V_{XC}$  correspondant. C'est pourquoi aujourd'hui, on retrouve un grand nombre de fonctionnelles qui sont proposées dans le but de décrire au mieux les effets de ce potentiel d'échange-corrélation inconnu. Remarquons que le formalisme de la DFT est basé sur une démonstration d'existence sans procédure pratique, au contraire de la méthode de Hartree-Fock qui donne une procédure systématique. Par contre, le faible coût numérique associé à un calcul de DFT permet l'étude de systèmes de grande taille, impossible à atteindre avec les méthodes HF-CI actuelles.

### 2.8.7. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

La qualité de la théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur la précision de la description du potentiel d'échange-corrélation, potentiel qui comprend les contributions quantiques à l'échange et à la corrélation, la correction à la self-interaction et la contribution quantique à l'énergie cinétique.

On parle souvent de (quête) de la fonctionnelle exacte pour ces chercheurs qui essaient au mieux de décrire ce potentiel. On fait aussi la comparaison avec l'échelle de Jacob dont les échelons qui représentent les différents degrés d'approximations du potentiel d'échange-corrélation allant du moins précis à la fonctionnelle exacte. Historiquement, c'est l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation en anglais) qui apporte les premiers résultats concluants. Dans le but d'accroître la description du potentiel, de nouvelles fonctionnelles sont apparues qui, en plus de la densité locale, incorporent le gradient de la



densité. Ce sont les fonctionnelles GGA (Gradient Generalized Approximation). Récemment les méta-GGA. Enfin, soulignons que les fonctionnelles hybrides qui incorporent une part du calcul de l'échange Hartree-Fock (HF) sont aussi devenues très populaires ces dernières années, entre autres parce que la présence de l'échange HF corrige par partie la self-interaction non compensée exactement.

### 2.8.7.1. L'approximation de la densité locale LDA

Ces fonctionnelles sont basées sur l'approximation du potentiel d'échange-corrélation pour un Gaz uniforme d'électrons. L'approximation LDA consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité est considérée comme constante. On peut exprimer cette énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (51)$$

On sépare ensuite l'énergie d'échange-corrélation  $\varepsilon_{xc}$  comme la somme des contributions d'échange  $\varepsilon_x$  et de corrélation  $\varepsilon_c$ . Dans les conditions du gaz uniforme d'électrons, l'expression de l'énergie d'échange est connue de manière exacte. Une expression pour l'énergie de corrélation a été proposée par Vosko, Wilk, Nusair (VWN) en 1980 [21] qui ont ajusté une fonction paramétrée sur les valeurs obtenues à l'aide de calculs quantiques de Monte Carlo. Dans un premier temps, l'approximation LDA connut un grand succès en physique du solide. Mais les chimistes ont vite constaté un manque de précision générale dans l'utilisation de cette fonctionnelle. Notons cependant que la fonctionnelle LDA ne possède aucun paramètre empirique. L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (*local spin density approximation*). Cette approche permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants.

### 2.8.7.2. L'approximation du gradient généralisé GGA

L'idée ici est d'améliorer les performances de la LDA en introduisant un paramètre non local, le gradient de la densité  $\nabla \rho$ . A la différence de la LDA où l'on peut supposer qu'il n'existe qu'une seule forme mathématique pour la partie d'échange, les GGA regroupent un grand nombre de fonctionnelles différentes. Pour avoir une idée générale des performances des fonctionnelles, deux critères ont été retenus : la prédiction sur les énergies d'atomisation pour les propriétés énergétiques et la prédiction sur les longueurs des liaisons pour la géométrie. Le fait d'utiliser une fonctionnelle GGA n'améliore généralement pas les résultats sur les

longueurs des liaisons par rapport à la LDA. On peut noter que les GGA ont tendance à systématiquement surestimer les longueurs des liaisons. Parmi les plus connues, on retiendra celle de Perdew qui propose sa fonctionnelle PW86 [22] significativement plus performante que LDA sans paramètre empirique. Becke propose parallèlement sa fonctionnelle B86 [23] puis B88 [24] qui, cette fois ci, sont basées sur des paramètres empiriques. Plus récemment, On a vu apparaître des fonctionnelles dite méta-GGA qui en plus du gradient de la densité incorporent le Laplacien de la densité  $\nabla^2\rho$ .

### 2.8.7.3. Les fonctionnels hybrides

Une deuxième voie a été suggérée par Becke. En 1993, il a montré que si une fraction de l'énergie d'échange exact de Hartree-Fock (HF) était réintroduite, il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT. En particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée. Une fonctionnelle hybride est construite comme combinaison linéaire de l'échange exact Hartree-Fock et de différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation. Des paramètres déterminent le poids de chaque contribution par des ajustements à des données expérimentales. La plus populaire de ces fonctionnelles est la fonctionnelle B3LYP [25,26] :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (52)$$

Avec la fonctionnelle de Becke B88 pour l'échange GGA et la corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) pour la partie de corrélation LDA, on retrouve la relation proposée par Vosko, Wilk, Nusair (VWN). Finalement, on incorpore trois paramètres empiriques  $a_0=0.20$ ,  $a_x=0.72$  et  $a_c=0.81$ . Il n'est pas question dans ce travail de thèse de passer en revue toutes les fonctionnelles les plus performantes et les plus récentes. Dans le cas du magnétisme moléculaire et du calcul de l'interaction d'échange, les fonctionnelles hybrides de type B3LYP sont très populaires et on les retrouve comme un standard dans la littérature. C'est donc celles que nous allons principalement utiliser par la suite [27].

## 3. Les orbitales naturelles NAO et NBO

La diagonalisation de la matrice densité d'ordre un  $\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$  conduit à l'obtention des orbitales naturelles qui sont les fonctions propres de cette matrice [28]. Les valeurs propres représentent alors les occupations fractionnaires des orbitales naturelles. Cette approche permet de calculer correctement les diverses propriétés monoélectroniques, inspiré par cette approche, Weinhold [29] a proposé l'analyse *NBO* dont la procédure se déroule en trois étapes. La première étape

consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs monocentriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles *NAO*). La seconde étape du processus *NBO* consiste à orthogonaliser les orbitales *NAO*. La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques ou tricentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Cette analyse est cohérente en général avec les structures de Lewis, car la troisième étape commence par sélectionner les blocs monocentriques avec une occupation  $\geq 1.90$ , ce qui correspond aux orbitales monocentriques de cœur ou de valences (paires libres et liaisons). Les autres orbitales sont ensuite orthogonalisées par blocs bicentriques [30]. Les calculs d'analyses des orbitales naturelles sont effectués par le programme *NBO package* implémenté dans *Gaussian 03W*

#### 4. L'analyse de population naturelle (NPA)

L'ensemble orthonormé des *NAO* est considéré comme la base pour l'analyse de population naturelle qui corrige beaucoup de défauts de l'analyse de population de Mulliken [31]. La population naturelle d'une orbitale sur un atome *A* est simplement l'élément diagonal de la matrice de densité dans la base *NAO*. L'analyse de la population naturelle est appliquée à une grande variété de composés chimiques et elle présente une bonne stabilité numérique et en très bon accord avec d'autres mesures théoriques et expérimentales des distributions de charge.

Les méthodes quantiques, qui ont été exposées donnent accès aux chimistes théoriciens à l'ensemble des propriétés électroniques des systèmes moléculaires ainsi qu'à leur évolution lors d'un processus chimique. Ces méthodes permettent donc déterminer très précisément les structures électroniques des molécules et les produits résultant de ces processus chimiques. Néanmoins, il faut garder en mémoire que le monde microscopique réel est très complexe et que la plupart des valeurs numériques obtenues ne sont que le résultat d'un modèle théorique qui ne décrit que très partiellement la réalité physique.

## II. Généralité sur les clusters

### 1. Clusters

Le terme cluster a été proposé pour la première fois en 1960 par *F. Cotton* [32], pour désigner des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes Métal -Métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux par un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant quelconque, lié aux atomes constituant la cage du polyèdre et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage. Depuis, l'utilisation du mot cluster a été étendue pour inclure d'autres catégories de composés tels que les polyèdres constitués du groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes et les métaloboranes [33,34]. Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens et de techniques de synthèses et de caractérisation sophistiquées. Ce n'est qu'après 1960 que les méthodes de synthèse et de caractérisation des clusters furent développées par des techniques physicochimiques modernes, en particulier grâce aux travaux des cristallographes tels que *Dahl* [35]. Dans les nanosciences nous appelons "cluster" un édifice constitué d'atomes dont le nombre est compris entre 2 et quelques milliers. Suivant la nature des atomes constituant le cluster, les liaisons sont complètement différentes, ce qui conduit à des structures diverses et variées. Il apparaît très clairement que la structure de l'édifice atomique varie énormément en fonction de la nature des éléments chimiques et du nombre  $n$  d'atomes en présence dans le cluster. Il en résulte que les propriétés intrinsèques de ces clusters sont principalement gouvernées par deux facteurs : leur taille et la nature des éléments chimiques qui les composent. Il est donc intéressant de classer ces clusters suivant ces deux catégories.

### 2. Classification des clusters

#### 2.1. Classification suivant leurs tailles

- Microclusters ( $n=2$  à  $12$ )

Tous les atomes se trouvent sur la surface. La modélisation se fait en utilisant des concepts de chimie quantique. On observe des changements des propriétés en passant de  $n$  à  $n+1$ .

- Petits clusters ( $n=13$  à  $100$ )

Les propriétés physiques sont fortement dominées par les effets quantiques et changent considérablement en ajoutant un atome. Les niveaux électroniques sont proches dans ces clusters. Aussi, ces clusters ont un grand nombre d'isomères qui sont énergétiquement proches les uns des autres.

- Grands clusters ( $n = 100$  à  $2000$ )

La transition est graduelle vers les propriétés du solide.

- Petites particules ( $n > 2000$ )

La plupart des propriétés du solide massif sont établies.

De plus, il peut être utile de classer les clusters suivant le type d'interaction intervenant entre les différents atomes, c'est-à-dire, le type de liaison assurant la cohésion du cluster.

## 2.2. Classification suivant leurs liaisons chimiques

Cinq types de liaisons atomiques existent entre les éléments simples :

- Van Der Waals (gaz rares, liaisons très fragiles)

- métallique (métaux)

- covalente (semi-conducteurs, C, Si etc...)

- ionique (halogénides des alcalins, électronégativité très différente)

- liaison hydrogène (eau, structures organiques)

Pour un cluster d'atomes identiques, le type de liaison est essentiellement fonction de sa place dans le tableau de Mendeleïev, c'est-à-dire de sa configuration électronique (en effet, la configuration électronique de chaque atome va déterminer le type de liaison qu'il pourra engager avec ses voisins). Ces liaisons peuvent être décrites, à l'aide d'une base d'orbitales atomiques, par exemple s, p, d, ..., ou avec des orbitales hybrides, constituées de combinaisons linéaires des orbitales précédentes.

## 3. Propriétés physico-chimiques des clusters

### 3.2. Propriétés électroniques

#### 3.2.1. Energie d'ionisation

Les énergies d'ionisation peuvent être utilisées pour identifier de façon indirecte les isomères présents dans les expériences. Par exemple, si EI calculées reproduisent les données expérimentales, cela constitue une preuve indirecte que les structures calculées sont correctes. On distingue de façon de calculs EI : EIA (adiabatique) est la différence d'énergie entre les isomères les plus stables du neutre et du cation alors que EIV (verticale) est obtenue en calculant l'énergie du cation à la géométrie du neutre.

#### 3.2.2. Affinité électronique

L'affinité électronique des clusters peut facilement être calculée théoriquement en calculant la différence d'énergie entre l'anion et le cluster neutre. AEA (adiabatique) est obtenue en faisant

la différence entre l'énergie du neutre et celle de l'anion dans leur géométrie la plus stable. Pour calculer l'affinité électronique verticale (AEV), on calcule l'énergie de l'anion à la géométrie du neutre.

#### 4. Réactivité chimique des clusters

La plupart des molécules stables respectent ce que les anglo-saxons nomment le (*closed shell Principle*), que l'on peut traduire par « principe de la couche fermée ». Selon ce principe, une molécule est (en général) stable lorsque l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO est important. Dans une telle situation, les orbitales occupées sont généralement les orbitales liantes et non liantes et les orbitales vacantes sont généralement les orbitales antiliantes. La présence de ce grand écart procure à la molécule une stabilité. D'après le principe de la couche fermée favorise une HOMO basse énergétiquement et une LUMO bien plus haute [36].

#### 5. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux sont fortement dépendantes de la taille, de la composition, de l'environnement atomique local et de la température. On se doute alors que le comportement magnétique des nanoparticules risque d'être bien différent de celui des matériaux massifs.

La principale source du magnétisme dans les atomes, les agrégats et les solides, vient du courant associé au mouvement des électrons (magnétisme orbital) et au moment intrinsèque des électrons (magnétisme de spin). Le magnétisme est donc lié au comportement des électrons de valence. Pratiquement tous les atomes présentent un moment magnétique qui ne disparaît jamais (règle de Hund). Par contre, concernant les solides massifs, peu d'entre eux présentent une magnétisation spontanée. Il est alors intéressant de connaître comment peut se comporter une entité située entre l'atome (presque toujours "magnétique") et le solide (presque toujours "non magnétique"). Le magnétisme atomique est dû à des électrons qui occupent des orbitales localisées. Par contre, en ce qui concerne les métaux de transition, les électrons responsables du magnétisme occupent des niveaux de conduction "d", ils sont délocalisés. Concernant les agrégats, c'est plutôt cette propriété qui entraînera leur magnétisation spontanée.

**Références**

- [1] E. Donald, Williams, Net Atomic Charge and Multipole Models for the ab-initio Molecular Electric Potential. (1991) 219-271.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann. Phys. 84 (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Phil.Soc. 24 (1928) 89
- [4] C. C. J. Roothan, Rev. Mod. Phys **23** (1951) 69.
- [5] G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. (London) **A205** (1951) 541.
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev, 36 (1930) 57.
- [7] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London, A200, 542 (1950); S. F. Boys, Bernardi. F, Molec. Phys.19 (1970) 553.
- [8] Pople, J. A. ; Binkley, J. S. ; Seeger, R. Int. J. Quant. Chem. 10 (1976) 1.
- [9] D.E. Woon and T.H. Dunning Jr. J. Chem. Phys., 98 (1993)1358.
- [10] A. Wilson and T.H. van Mourik, T. and Dunning Jr. Theochem, 388 (1997) 339.
- [11] S. Bachrach, Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics, (1974) 171-227.
- [12] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, Applications of Post- Hartree-Fock Methods A Tutorial. (1994) 65-169.
- [13] C. Moller, M.S. Plesset. Phys. Rev, 46 (1934) 618.
- [14] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A, W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M.Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, F. V. Sergei yboishchikov, Pseudopotential Calculations Of Transition Metal Compounds Scope and Limitations. (1996) 63- 143.
- [15] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, (2000).
- [16] P.Hohenberg, W.Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [17] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. 23 (1927) 542.
- [18] J. C. Slater, Phys. Rev.81 (1951) 385.
- [19] J. C. Slater, Phys Rev. 82 (1951) 538.
- [20] W. Kohn, J. Sham, J. Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [21] O. V. Gritsenko, E. J.Baerends, Theor. Chem. Acc. 96 (1997) 44.
- [22] J. P. Perdew, Y.Wang, Phys. Rev. B. 33 (1986) 8800.
- [23] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 84 (1986) 4524.
- [24] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38 (1988) 3098.
- [25] C. Lee, W.Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B. 37 (1988) 785.
- [26] A. D.Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1372.

- 
- [27] Nicolas Onfrio, Thèse de Doctorat de L'université de Grenoble, (2012).
- [28] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, 83:735, 1975.
- [29] A. E. Reed, L.A. Curtiss, and F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, 88 :899, 1988.
- [30] Julien pilmé, thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie 2003
- [31] (a) R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* 41 (1932) 49.  
(b) M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 837.  
(c) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397.
- [32] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1988, 5eme Edition, 1052.
- [33] F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1966, 20,389.
- [34] (A) *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, Ed, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1980. (b) D. M. P. angos, D. J. Walas, *Introduction to clusters Chemistry*, Prentice–Hall, Inc, Englewood, N. J. Cliffs, 1990.
- [35] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Amer. Chem. Sec.*, 1963, 85, 1202
- [36]. Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1985.



# **CHAPITRE 2**

Stabilité et propriétés  
électroniques et magnétiques des  
clusters Pd<sub>n</sub>Ir

## 1. Introduction

Les travaux de recherches sur les nanoclusters métalliques ont révélé une grande importance du fait de leurs propriétés exceptionnelles comparées à celles des métaux massifs [1-4]. Ils sont utilisés dans les domaines aussi variés que l'électronique, le magnétisme, l'optique, la catalyse hétérogène et les nanotechnologies [5-11].

Dans le but d'augmenter la stabilité et la réactivité des clusters à l'état purs, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été effectuées sur les clusters dopés avec d'autres atomes [10-24]. Concernant les études expérimentales, le dopage des clusters monométalliques avec d'autres métaux peuvent modifier fortement les propriétés structurales et catalytiques des clusters purs [12,13]. La réactivité et la sélectivité des nanoclusters dopés sont souvent améliorées [14,15]. Les études théoriques ont montré que le dopage des clusters purs avec divers métaux de transition peuvent aussi entraîner des changements considérables des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des clusters purs [16,17,23,24]. En générale, il a été démontré que le dopage des clusters purs avec d'autres espèces améliore les propriétés physico-chimiques des clusters binaires.

Les clusters de palladium sont largement utilisés en catalyse hétérogène, en raison de leurs activités remarquable dans les réactions d'hydrogénations et déshydrogénation des oléfines [18,19]. Les clusters de palladium présentent aussi une capacité de stockage de l'hydrogène plus importante et la quantité d'hydrogène emmagasinée dans ces clusters dépend fortement de leur taille et de leur morphologie [20-22]. Par exemple les clusters de palladium supportés sur silice montrent une forte activité catalytique et une meilleure sélectivité dans la réaction d'hydrogénation du benzène [19]. Cette capacité de stockage d'hydrogène (la quantité d'hydrogène stockée par atome de palladium) varie en fonction de la taille des clusters elle augmente lorsque la taille des clusters de palladium diminue. En d'autre terme, plus la taille du cluster métallique est faible, plus son efficacité catalytique par atome augmente.

Par ailleurs, au cours de ces dernières années de nombreuses études théoriques ont été effectuées sur les clusters de palladium. Kalita et al. [25] ont étudié la stabilité et les propriétés électroniques des clusters de palladium Pd<sub>n</sub> (n = 1-7). Ils ont constaté que l'énergie de liaison de ces clusters augmente quand le nombre d'atomes de palladium augmente dans le cluster, et ils ont mentionné aussi, que le cluster Pd<sub>4</sub> est le plus stable. Luo et al. [26] de leur côté ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques des clusters Pd<sub>n</sub> (n = 2-15) en utilisant la méthode DFT/BPW91. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que l'énergie d'ionisation verticale diminue rapidement avec la taille de cluster Pd<sub>n</sub> (n ≤ 5) et

ensuite, elle devient constante pour  $n > 6$ . Aussi, ils ont observé que les moments magnétiques de ces clusters de palladium sont fortement influencés par leur taille et leur géométrie.

D'autre part, les observations expérimentales montrent que le dopage des clusters de palladium par d'autres atomes induit de nouvelles propriétés physiques et chimiques des clusters purs. Par exemple, les études qui ont été effectuées sur les clusters de palladium indiquent que les clusters de palladium dopés présentent une meilleure réactivité chimique que celles des clusters purs [14, 27].

En revanche, plusieurs travaux scientifiques ont eu lieu récemment sur les clusters de palladium dopés avec différents atomes en se basant sur les méthodes de la chimie quantique [28-32]. Su et al. [28] ont effectué une étude ab-initio des propriétés, magnétiques et structurales de clusters Pd<sub>n-1</sub>Y ( $n = 2-9$ ) et Pd<sub>n-2</sub>Y<sub>2</sub> ( $n = 3-9$ ). Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que les clusters Pd<sub>n-1</sub>Y ( $n = 2-9$ ) ont des moments magnétiques d'environ 1  $\mu_B$  et tandis que les clusters Pd<sub>n-2</sub>Y<sub>2</sub> ( $n = 3-9$ ) ne sont pas magnétiques à l'exception du cluster PdY<sub>2</sub> qui se trouve dans un état métastable. Kilimis et al. [29] ont étudié les structures d'équilibres, et les propriétés électroniques de clusters Pd<sub>n</sub>Ag<sub>m</sub> ( $n+m = 2-5$ ) en se basant sur la méthode DFT/B3LYP, et les résultats obtenus indiquent que le cluster Pd<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> présente une meilleure stabilité par rapport aux autres clusters de même taille. Les calculs théoriques montrent aussi qu'il existe un transfert de charge important entre les orbitales atomiques de l'atome de palladium. Les propriétés électroniques des clusters, Pd<sub>n</sub>S ( $n = 2-10$ ), ont été étudiés par Qiu et al. [30], ces auteurs ont constaté que le dopage de clusters Pd<sub>n</sub> avec l'atome de soufre améliore les activités chimiques des clusters Pd<sub>n</sub>S. Ceci est attribué à un transfert de charge entre l'atome de palladium et l'atome de soufre. Efremenko et al. [31] ont entamé une étude approfondie sur la stabilité des clusters monométalliques (Pd<sub>n</sub> et Cu<sub>m</sub>) et les clusters bimétalliques Pd<sub>n</sub>Cu<sub>m</sub> ( $n + m \leq 6$ ). La comparaison des résultats obtenus pour chacun de ces types de clusters montrent que les clusters bimétalliques sont plus stables que les clusters monométalliques, ce qui implique que le dopage des clusters purs améliore leurs stabilités. Récemment, Ma et al. [32] ont étudié la stabilité et les propriétés magnétiques de clusters Pd<sub>n</sub>Fe ( $n = 2-14$ ) et leurs résultats indiquent que les moments magnétiques des clusters binaires sont plus élevés que ceux de clusters purs, ceci implique que le magnétisme dans les clusters purs a été améliorés de ces derniers par le dopage d'un atome de Fer.

Dans ce chapitre nous avons étudié la stabilité et les propriétés électroniques et magnétiques de clusters Pd<sub>n</sub>Ir ( $n = 1-8$ ) en utilisant la méthode B3PW91/CEP-121G. L'énergie de fragmentation, la différence d'énergie au second ordre, l'énergie de liaison par atome,

l'énergie du gap HOMO/LUMO, l'énergie d'ionisation verticale, l'affinité électronique verticale et la dureté chimique ( $\eta$ ) ont aussi été calculées et analysées.

## 2. Méthode de calcul

Tous les calculs ont été effectués avec le code gaussian 03 [33]. Afin de vérifier la validité de la méthode de calcul pour prédire les propriétés structurales et électroniques et magnétiques de clusters Pd<sub>n</sub>Ir. Nous avons comparé les résultats obtenus par les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation et la base CEP-121G avec les données expérimentales pour les dimères de Pd<sub>2</sub> et Ir<sub>2</sub>. Les longueurs de liaison, les fréquences de vibration et les énergies de liaison calculées ainsi que les données expérimentales disponibles sont regroupés rapportés dans le tableau 1. La comparaison avec les résultats théorique obtenus et les résultats expérimentaux disponibles montre que la fonctionnelle B3PW91 est la méthode la plus adéquate. La fonctionnelle B3PW91, dans laquelle la correction de l'échange est apportée par la fonctionnelle d'échange « local spin-density approximation » (LSDA) de Becke de 1988 [34] et la correction de la corrélation LSDA est apportée par la fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang de 1991 [35], fait appel à trois coefficients semi-empiriques ( $a_0$ ,  $a_x$  et  $a_c$ ) ajustés pour reproduire au mieux un large jeu de données thermodynamiques.

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LSDA} + a_0 (E_X^{exact} [\Phi] - E_X^{LSDA} [\eta]) + a_x (E_X^{B88} [\eta] - E_X^{LSDA} [\eta]) + a_c (E_C^{PW91} [\eta] - E_C^{LSDA} [\eta])$$

De plus, cette dernière approche (B3PW91) a été appliquée avec succès pour étudier la stabilité et des propriétés physiques de clusters Au<sub>n</sub>Pd ( $n = 1-9$ ), Nb<sub>n</sub>Al ( $n = 2-10$ ) et FeS<sub>n</sub><sup>q</sup> ( $n = 1-7$  et  $u=0,-1$ ) [36-38]. En même temps, la base CEP-121G a été choisie pour les deux atomes (Pd et Ir). Cette base est largement justifiable pour étudier les structures d'équilibre et les propriétés spectroscopiques de systèmes à base des métaux lourds [39-41]. Les résultats obtenus en utilisant cette méthode de calcul sont rapportés dans le tableau 1. Nos résultats sur la longueur de liaison et la fréquence pour les deux atomes sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (voir tableau 1) [42]. Par exemple, pour la longueur de liaison calculée, l'écart relatif par rapport à la valeur expérimentale est inférieur à 1%. De plus, nos résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec d'autres méthodes [43-46]. Par exemple, Han et al. [43] ont trouvé longueur de liaison de 2,216 Å, pour le dimère Ir<sub>2</sub> en utilisant la méthode B3LYP/LANL2DZ.

Pour le dimère Pd<sub>2</sub>, les résultats théoriques qui ont été publiés par. Qiu et al. [30] ( $R=2.726$  Å) et ( $E_b= 0.438$  eV/atome), en utilisant la méthode PBE / DNP, ne sont généralement pas trop éloignés des valeurs expérimentales [30]. Récemment, Su et al. [28] ont calculé aussi  $R$  et  $E_b$

en utilisant la méthode PW/ DNP. La comparaison de valeurs obtenues par ces auteurs et nos résultats qui ont été présentés dans le tableau 1. On peut dire que nos valeurs calculées sont plus petites que celles obtenues par Su et al. De 3à 6%.

Finalemnt pour déterminer les structures les plus stables, nous avons testé différentes géométries (1D, 2D, 3D) avec différents états de spin.

**Tableau 1.** Energies de liaison  $E_b$  (eV/atome), longueurs de liaison ( $R$ ) et les fréquences de vibration ( $\omega$ ) de clusters Pd<sub>2</sub> et Ir<sub>2</sub>

Methods	Ir <sub>2</sub>			Pd <sub>2</sub>		
	$E_b$ (eV/atom)	$R$ (Å)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_b$ (eV/atom)	$R$ (Å)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )
B3LYP	1.47	2.29	268.9	0.39	2.53	197.7
B3PW91	1.33	2.36	251.0	0.38	2.51	203.6
BLYP	1.97	2.29	262.7	0.58	2.55	192.1
BP86	2.07	2.27	274.7	0.62	2.51	200.5
BPBE	1.99	2.27	276.0	0.57	2.51	198.8
BPW91	1.98	2.27	274.5	0.57	2.52	198.2
MPWP86	2.88	2.27	282.7	0.66	2.51	201.4
PBEPBE	2.10	2.27	274.9	0.62	2.52	200.5
PBE1PBE	1.10	2.27	296.9	0.38	2.51	204.7
PW91P86	2.55	2.27	275.2	0.70	2.51	202.9
SVWN	3.28	2.24	292.5	0.82	2.48	228.7
Exp.	-	2.35 <sup>*,a</sup>	280 <sup>*,a</sup>	0.366 <sup>b</sup> , 0.515 <sup>c</sup>	2.480 <sup>d</sup>	210 ± 10 <sup>c</sup>

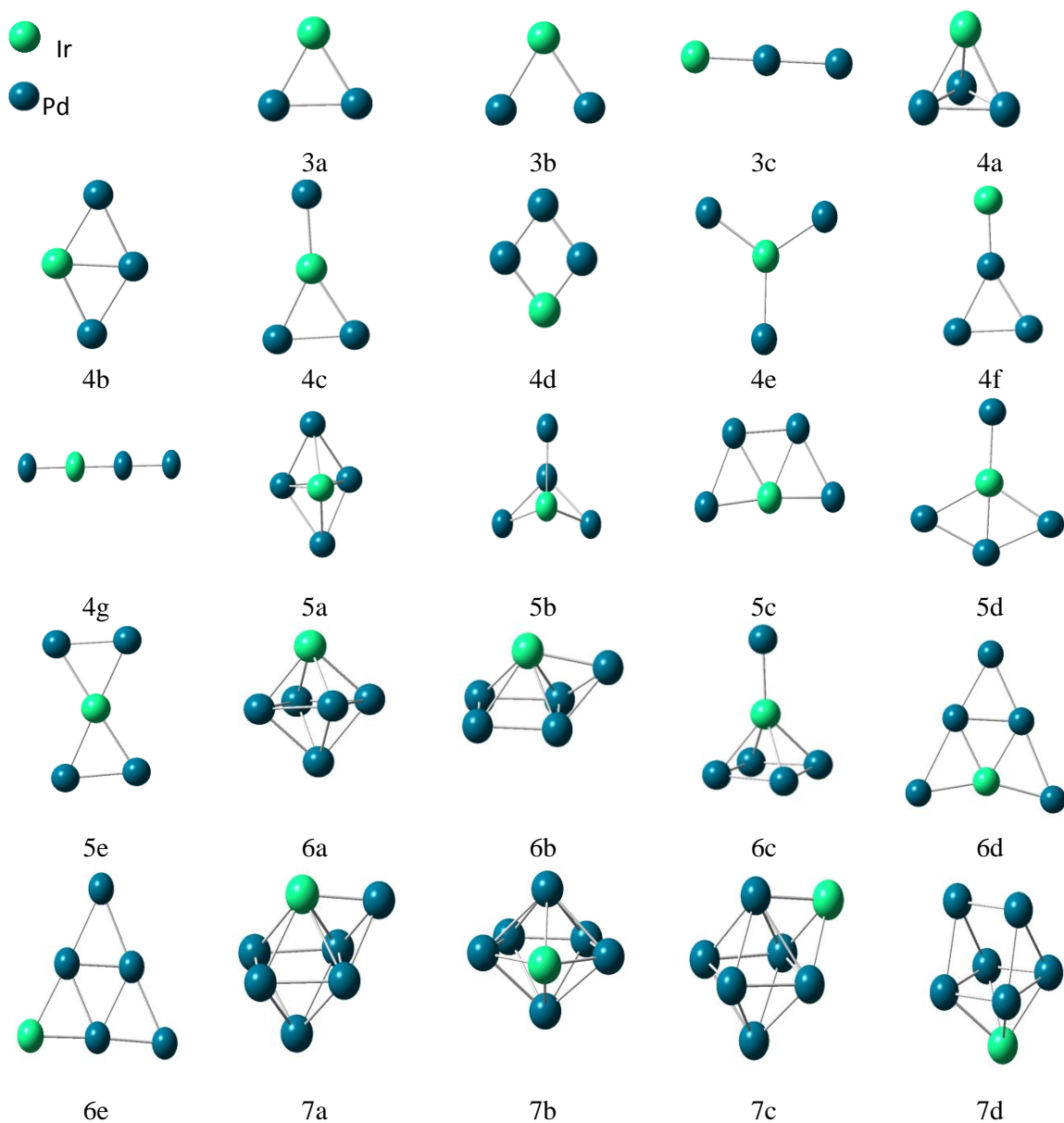
<sup>a</sup> Ref. [43], <sup>b</sup> Ref. [44], <sup>c</sup> Ref. [45], <sup>d</sup> Ref. [46]

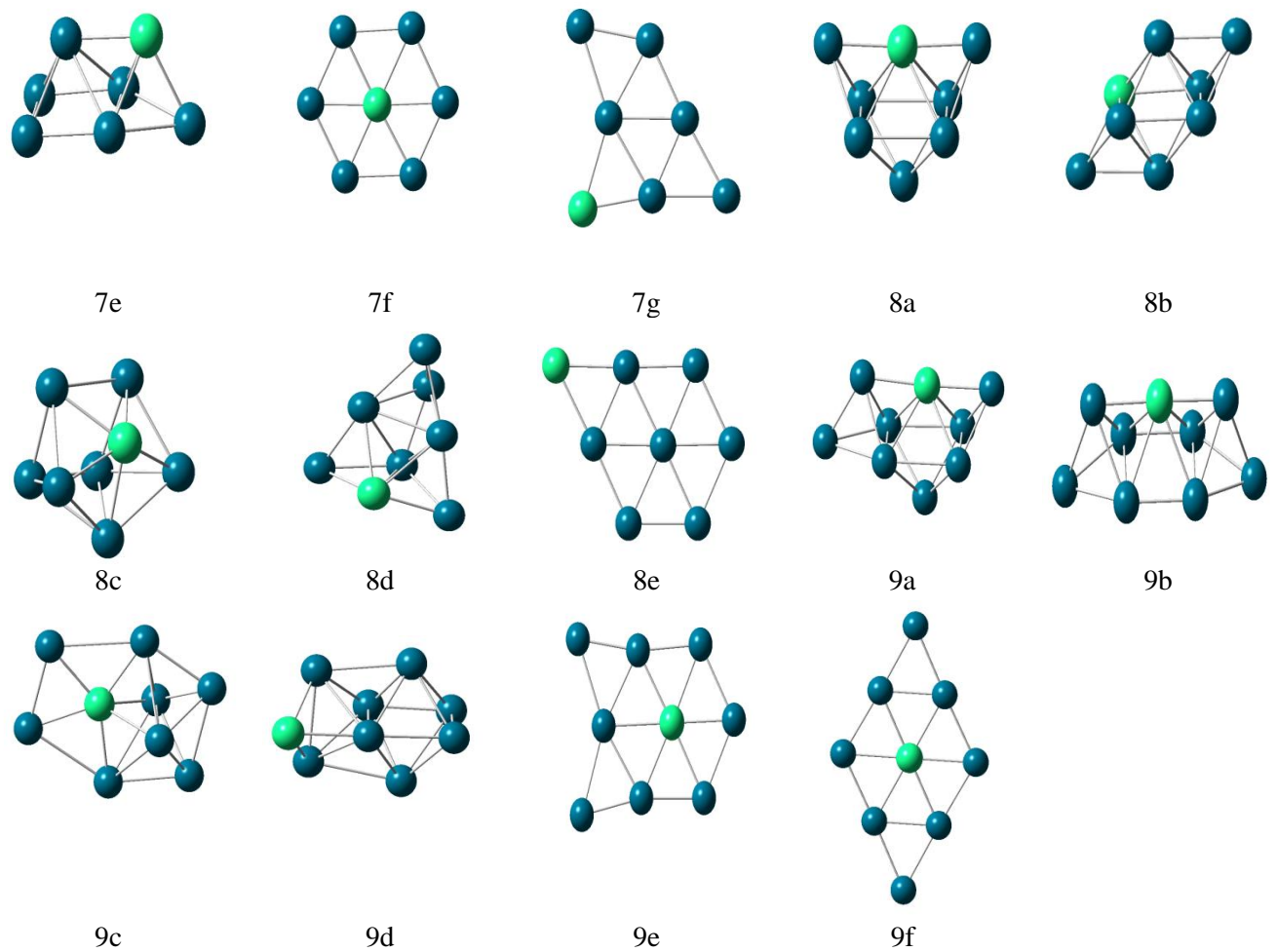
### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Structures et géométries

Les structures les plus stables des clusters de palladium Pd<sub>n</sub>Ir (n=1-8) ont été étudiés par la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3PW91. Ces structures stables qui ont été obtenues sont présentées sur la figure 1. Les informations concernant les symétries, les

énergies relatives, l'énergie de liaison par atome et les longueurs de liaison ( $R_{\text{Pd-Pd}}$ ,  $R_{\text{Pd-Ir}}$ ) des clusters Pd<sub>n</sub>Ir sont rapportées dans tableau 2.





**Figure 1.** Les Structures optimisées pour les clusters Pd<sub>n</sub>Ir. (na) les structures les plus stables.  
(nb-nf) les structures les moins.

**Tableau 2.** Les symétries (Sym), les énergies relatives ( $\Delta E$ ), les énergies de liaison par atome ( $E_b$ ) et les longueurs de liaison ( $R_{Pd-Pd}$ ,  $R_{Pd-Ir}$ ) des clusters Pd<sub>n</sub>Ir.

Cluster	Isomer	Sym	$\Delta E$ (eV)	$E_b$ (eV/atom)	$R_{Pd-Pd}$ (Å)	$R_{Pd-Ir}$ (Å)
Pd-Ir	2a	C <sub>∞v</sub>	0.00	0.86 (0.38)*	-	2.416
Pd <sub>2</sub> -Ir	3a	C <sub>2v</sub>	0.00	1.25 (0.76)	2.704	2.501
	3b	C <sub>2v</sub>	0.64	1.04	2.483	2.483
	3c	D <sub>∞h</sub>	0.79	0.99	2.490	2.490
Pd <sub>3</sub> -Ir	4a	C <sub>s</sub>	0.00	1.49 (0.90)*	2.708	2.529
	4b	C <sub>2v</sub>	0.55	1.35	2.723	2.527
	4c	C <sub>2v</sub>	1.12	1.21	2.767	2.515
	4d	C <sub>2v</sub>	1.17	1.19	2.549	2.475
	4e	C <sub>s</sub>	1.34	1.15	2.468	2.464
	4f	C <sub>2v</sub>	2.35	0.90	2.428	2.613
	4g	C <sub>∞v</sub>	2.64	0.83	2.451	2.532
Pd <sub>4</sub> -Ir	5a	C <sub>2v</sub>	0.00	1.57 (1.27)*	2.712	2.566
	5b	C <sub>s</sub>	0.74	1.42	2.597	2.494
	5c	C <sub>2v</sub>	1.41	1.29	2.731	2.540
	5d	C <sub>2v</sub>	1.66	1.24	2.728	2.517
	5e	D <sub>2h</sub>	1.76	1.22	2.697	2.537
	5f	C <sub>s</sub>	1.78	1.21	2.548	2.491
	5g	C <sub>s</sub>	2.04	1.16	2.581	2.585
Pd <sub>5</sub> -Ir	6a	C <sub>2v</sub>	0.00	1.64 (1.37)*	2.724	2.573
	6b	C <sub>s</sub>	0.32	1.59	2.682	2.560
	6c	C <sub>2v</sub>	0.83	1.50	2.724	2.493
	6d	C <sub>s</sub>	1.03	1.26	2.677	2.486
	6e	C <sub>2v</sub>	2.61	1.21	2.599	2.507
Pd <sub>6</sub> -Ir	7a	C <sub>s</sub>	0.00	1.65 (1.35)*	2.719	2.567
	7b	C <sub>2v</sub>	0.29	1.62	2.663	2.566
	7c	C <sub>s</sub>	0.34	1.60	2.624	2.525
	7d	C <sub>2v</sub>	0.78	1.54	2.605	2.555
	7e	C <sub>1</sub>	0.84	1.53	2.605	2.555
	7f	C <sub>2v</sub>	1.86	1.40	2.671	2.653
	7g	C <sub>s</sub>	3.07	1.22	2.482	2.467
Pd <sub>7</sub> -Ir	8a	C <sub>2v</sub>	0.00	1.70 (1.44)*	2.709	2.567
	8b	C <sub>s</sub>	0.12	1.68	2.578	2.744
	8c	C <sub>s</sub>	0.24	1.67	2.562	2.556
	8d	C <sub>s</sub>	0.50	1.64	2.562	2.537
	8e	C <sub>2v</sub>	3.21	1.30	2.582	2.516
	8f	C <sub>2v</sub>	3.23	1.29	2.550	2.501
Pd <sub>8</sub> -Ir	9a	C <sub>s</sub>	0.00	1.75 (1.50)*	2.550	2.670
	9b	C <sub>2v</sub>	0.51	1.69	2.644	2.530



9c	C <sub>2</sub>	0.71	1.67	2.490	2.619
9d	C <sub>s</sub>	0.88	1.65	2.587	2.558
9e	C <sub>2v</sub>	3.09	1.40	2.614	2.592
9f	D <sub>2h</sub>	3.70	1.33	2.599	2.552

\* Les énergies de liaison par atome de clusters monométalliques Pd<sub>n+1</sub> dans leurs états stables

### 3.1.1. Etude de la stabilité des clusters Pd<sub>n</sub>Ir

L'optimisation de la géométrie du cluster PdIr (2a) montre que l'état fondamental correspond à un quadruplé (<sup>4</sup>Σ). La longueur de liaison Pd-Ir dans le cluster est égale à 2.41 Å, ce qui est une valeur intermédiaire entre la longueur de liaison Pd-Pd (2.51 Å) et celle de Ir-Ir (2.39 Å). Donc, on peut remarquer que la valeur de la distance entre les deux atomes (Pd-Ir) est courte, signe d'une plus forte interaction entre les deux atomes qui sont reliés. La valeur calculée de l'énergie de liaison pour le dimer Pd-Ir est de 0.86 eV/atome.

Pour les clusters Pd<sub>2</sub>Ir, trois géométries ont été optimisées. L'isomère le plus stable présente une structure d'un triangle isocèle (3a) avec une symétrie C<sub>2v</sub>. L'état électronique de la structure triangulaire est <sup>4</sup>B<sub>2</sub>. Les longueurs de liaison Pd-Ir et Pd-Pd sont respectivement égales à 2,501 Å et 2,701 Å. En outre, une structure angulaire (3b) avec une symétrie C<sub>2v</sub> et un angle de 75,8° a été obtenue comme un isomère métastable. La différence d'énergie entre cette structure et l'état fondamental est de 0.64 eV. Une structure linéaire (3c) a été aussi obtenue dans nos calculs. La différence d'énergie entre les structure 3b et 3c est de 0.15eV.

Pour le cluster Pd<sub>3</sub>Ir, nous avons optimisé sept géométries. La structure d'énergie minimum (géométrie la plus stable) obtenue dans ce cas, est un tétraèdre irrégulier (4a) avec une symétrie C<sub>s</sub>, et l'état fondamental correspond à un quadruplé. L'atome d'iridium occupe le sommet et les trois atomes de palladium forment la base. L'énergie de liaison pour l'état fondamental est de 1.49 eV/atome. La deuxième structure obtenue est un isomère qui possède une géométrie d'un losange (4b). L'énergie calculée pour cette structure est légèrement supérieure à celle de l'état fondamental (0.55eV). L'isomère 4d, possède une structure similaire à celle de 4b, et son énergie est au-dessus de celle de l'état fondamental (1.17 eV). Trois autres structures planes (4c, 4e, et 4f) ont été aussi optimisées avec des énergies supérieures à celle de l'état fondamental. L'isomère 4g présente une géométrie linéaire et son énergie est au-dessus de celle de l'isomère 4f de 0.24 eV. La géométrie la plus stable qui a été obtenus pour le cluster Pd<sub>4</sub>Ir, est une pyramide à base triangulaire (5a) avec une symétrie C<sub>2v</sub>. L'atome d'iridium et les deux autres atomes de palladium occupent les sommets du triangle de base. L'énergie de liaison de l'état fondamental est de 1.57 eV/atome. Une autre géométrie tridimensionnelle de forme Y (5b) avec une symétrie C<sub>s</sub> a aussi été optimisée par nos calculs.

La différence de l'énergie entre cette géométrie et l'état fondamental est de 0.74 eV. Une structure trapézoïdale (5c) a été trouvée comme une structure moins stable que l'état fondamental. Les derniers isomères qui ont été optimisées (5d et 5e) possèdent des géométries planes dont les symétries sont respectivement C<sub>2v</sub> et D<sub>2h</sub>, la différence d'énergie entre la structure 5e et 5d est de 0.10 eV. Pour le cluster Pd<sub>5</sub>Ir, la géométrie la plus stable est un octaèdre avec une symétrie C<sub>2v</sub> (6a). Dans ce cas, l'atome d'iridium se place au sommet de l'octaèdre, et l'état électronique de cette géométrie est un quadruplet. La géométrie 6b est une pyramide pentagonale avec une symétrie C<sub>s</sub>. Le sommet de cette structure est occupé par l'atome d'iridium. Une deuxième structure tridimensionnelle (6c) a été aussi obtenue comme une géométrie moins stable que l'état fondamental par 0.83 eV. L'isomère 6d, possède une structure plane triangulaire, et l'atome d'iridium se trouve entre deux atomes de palladium à la base du triangle. L'isomère 6e possède une géométrie identique à celle de 6d, sauf que la position de l'atome d'iridium change de position dans le triangle. L'isomère 6e, est plus haut en énergie que l'isomère 6d de 1.58 eV.

Pour le cas de Pd<sub>6</sub>Ir, les calculs qui ont été effectués sur plusieurs structures donnent sept géométries stables optimisées. L'état fondamental est un octaèdre coiffé (7a) avec une symétrie C<sub>s</sub>. Dans cette structure l'atome d'iridium occupe le sommet. L'énergie de liaison de cette structure fondamentale est de 1.64 eV/atome. Pour l'isomère 7c nous avons abouti à une géométrie semblable à celle de l'état fondamental, sauf que l'atome d'iridium change de position dans l'octaèdre coiffé. L'isomère 7b présente une forme de bipyramide pentagonale, l'énergie de cette dernière structure est légèrement supérieure à celle de 7b (0.05eV). Les deux isomères 7d, 7e sont aussi des géométries tridimensionnelles. La différence d'énergie 7d et 7e est de 0.06eV. En plus, deux autres structures planes (7f et 7g) ont été optimisées et les calculs montrent que les géométries sont moins stables que l'état fondamental de 1.86 eV et 3.07 eV respectivement.

Six structures ont été optimisées pour le cluster Pd<sub>7</sub>Ir, l'état le plus stable est un octaèdre irrégulier dont deux de ces faces sont coiffées par deux atomes de palladium (octaèdre bicoiffé, 8a), et l'atome d'iridium occupe le sommet de l'octaèdre. Cette structure présente une symétrie C<sub>2v</sub>. L'isomère 8b qui a été optimisé avec une symétrie C<sub>s</sub> présente une énergie qui est légèrement supérieure à celle de l'état fondamental par 0.12 eV. Les calculs montrent aussi que les deux isomères 8c et 8d sont moins stables que la structure fondamentale, et la différence d'énergie entre ces deux isomères est de 0.26 eV.

Pour le cluster Pd<sub>8</sub>Ir, la structure fondamentale que nous avons trouvée est une bipyramide pentagonale bicoiffée. Cette structure fondamentale présente une symétrie C<sub>s</sub> et son état

électronique est un sextuplé. L'énergie de liaison pour cette structure est de 1.69 eV/atome. Les trois isomères 9b, 9c et 9d présentent aussi des géométries tridimensionnelles et leurs énergies ont été trouvées plus hautes que celle de l'état fondamental. Par la différence d'énergie entre l'isomère 9b et la structure la plus stable est de 0.51 eV. Les deux derniers isomères (9e et 9f) présentent des géométries planes, qui peuvent être obtenues en ajoutant deux atomes de palladium à l'isomère 7f. La structure 9f a été trouvée moins stable que l'état fondamental par 3.70 eV, tandis que la structure 9e a été trouvée plus stable que la structure 9f par 0.61 eV.

### 3.2. La stabilité relative

Afin d'étudier la stabilité de ces clusters binaires Pd<sub>n</sub>Ir, nous avons effectué des calculs concernant les grandeurs suivantes :

L'énergie de liaison par atome ( $E_b$ )

$$E_b(\text{Pd}_n\text{Ir}) = [n E(\text{Pd}) + E(\text{Ir}) - E(\text{Pd}_n\text{Ir})] / (n+1)$$

La différence d'énergie au second ordre ( $\Delta^2 E$ )

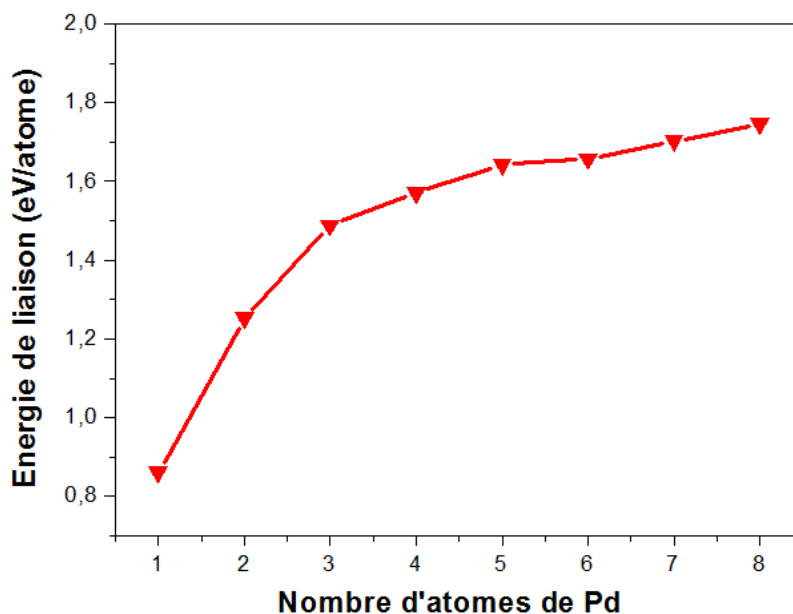
$$\Delta^2 E(\text{Pd}_n\text{Ir}) = E(\text{Pd}_{n+1}\text{Ir}) + E(\text{Pd}_{n-1}\text{Ir}) - 2 E(\text{Pd}_n\text{Ir})$$

L'énergie de fragmentation ( $\Delta E$ )

$$\Delta E(\text{Pd}_n\text{Ir}) = E(\text{Pd}_{n-1}\text{Ir}) + E(\text{Pd}) - E(\text{Pd}_n\text{Ir})$$

Où  $E(\text{Pd}_n\text{Ir})$ ,  $E(\text{Pd}_{n+1}\text{Ir})$  et  $E(\text{Pd}_{n-1}\text{Ir})$  représentent les énergies des clusters Pd<sub>n</sub>Ir, Pd<sub>n+1</sub>Ir et Pd<sub>n-1</sub>Ir, respectivement.  $E(\text{Pd})$  et  $E(\text{Ir})$  représentent les énergies totales des atomes Pd et Ir, respectivement.

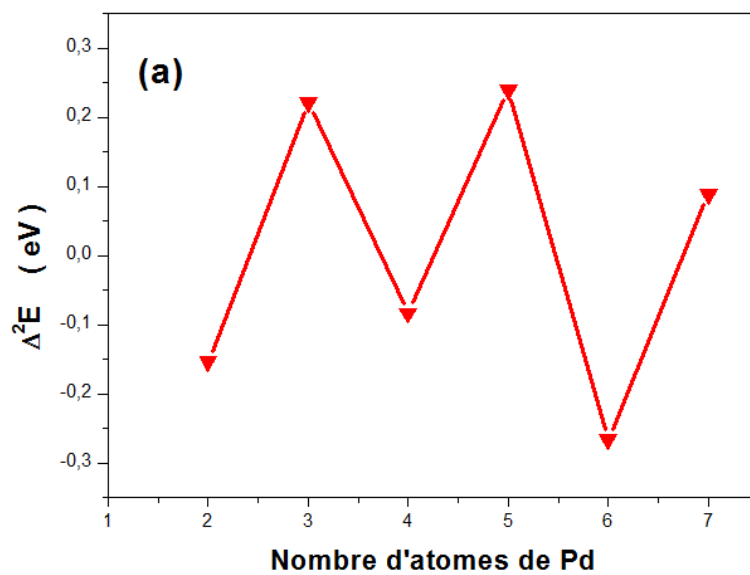
L'énergie de liaison en fonction de la taille des clusters a été rapportée sur la figure 3. La courbe montre que l'énergie de liaison de clusters Pd<sub>n</sub>Ir augmente de façon monotone avec l'augmentation de la taille dans les clusters, ce qui implique que ces clusters sont capables d'emmagasiner considérablement plus d'énergie pendant le processus de croissance. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les clusters monométalliques montrent que les clusters binaires Pd<sub>n</sub>Ir sont plus stables que les clusters purs Pd<sub>n+1</sub> (voir tableau 2). Ceci indique que le dopage par l'atome d'iridium favorise la stabilité des clusters. En d'autre terme, la réactivité chimique va diminuer après le dopage par l'atome d'iridium de manière plus significative. En outre, nos résultats concernant la stabilité des clusters binaires Pd<sub>n</sub>Ir sont semblables à ceux de Qiu et al. Et Ma et al [30, 32].



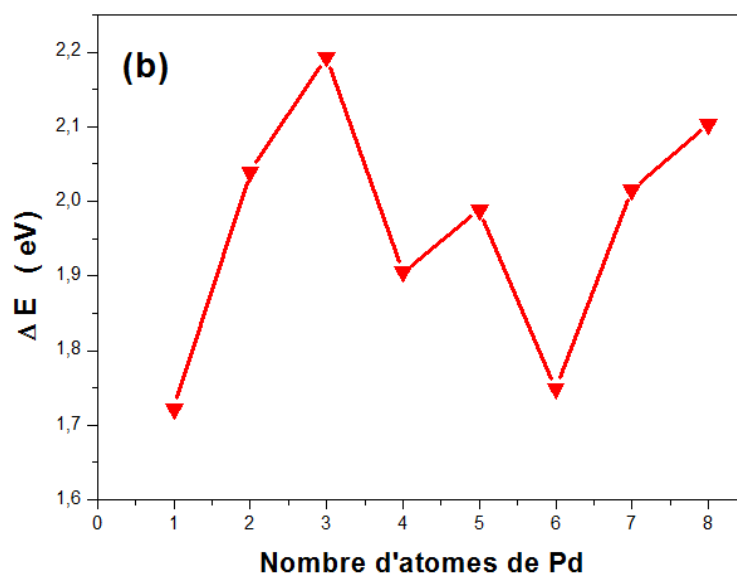
**Figure 2.** Variation de l'énergie de liaison par atome en fonction de la taille du cluster.

Nous avons aussi calculé la différence d'énergie au second ordre ( $\Delta^2E$ ) pour tous les clusters étudiés ici.  $\Delta^2E$  en fonction de la taille du cluster sont représentés sur la figure 4. On peut remarquer facilement le comportement oscillatoire de  $\Delta^2E$  en fonction du nombre d'atome de palladium. En plus, deux valeurs maximales ont été obtenues à  $n = 3$  et  $n = 5$  ; ceci peut indiquer la grande stabilité des deux clusters.

La stabilité relative a été aussi étudiée en examinant l'énergie de fragmentation ( $\Delta E$ ) pour les clusters plus stable. La figure 4 représente la variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille des clusters. Nous constatons la même évolution de  $\Delta E$  avec le nombre d'atome de palladium que  $\Delta^2E$ . Deux maxima locaux ( $n = 3$  et  $n = 5$ ) ont été obtenus ; ceci confirme le résultat trouvé pour  $\Delta^2E$ .



**Figure 3.** Variation de la différence de l'énergie du second ordre en fonction de la taille du cluster.



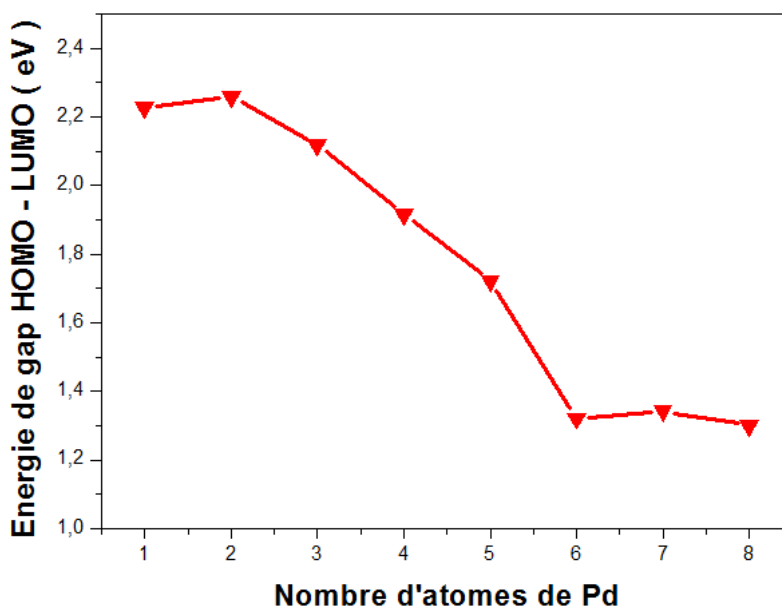
**Figure 4.** Variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille du cluster.

### 3.3. Énergie de gap HOMO-LUMO

L'écart énergétique entre la plus Haute Orbitale Moléculaire Occupée- la plus Basse Orbitale Moléculaire Vacante est un paramètre important qui caractérise la stabilité chimique des nanoclusters. Une valeur élevée de l'écart énergétique HOMO/LUMO indique une plus grande stabilité chimique des clusters. Les calculs de l'écart énergétique HOMO-LUMO ( $E_g$ ) qui ont été effectués sur les clusters les plus stables Pd<sub>n</sub>Ir sont regroupés dans le Tableau 3. Nous avons aussi représenté sur la figure 6, la variation de  $E_g$  en fonction du nombre d'atomes de palladium. La courbe montre la présence d'un petit pic pour  $n= 2$ , indiquant la grande stabilité du cluster Pd<sub>2</sub>Ir. La valeur calculée de l'écart énergétique HOMO/LUMO pour ce cluster est d'environ 2.258 eV. De plus, l'énergie  $E_g$  du gap pour tous les clusters plus stables varie entre varient de 1.301 à 2.258 eV, ce qui implique que ces clusters possèdent les propriétés des semi-conducteurs.

**Tableau 3.** L'écart énergétique HOMO/LUMO ( $E_g$ ), l'énergie d'ionisation verticale (EIV), l'affinité électronique verticale (AEV) et la dureté chimique ( $\eta$ )

Cluster	Gap (eV)	EIV (eV)	AEV (eV)	$\eta$ (eV)
PdIr	2.228	8.221	1.396	3.412
Pd <sub>2</sub> Ir	2.258	8.989	1.249	3.870
Pd <sub>3</sub> Ir	2.119	8.482	1.191	3.645
Pd <sub>4</sub> Ir	1.916	7.337	0.931	3.203
Pd <sub>5</sub> Ir	1.723	6.584	1.338	2.623
Pd <sub>6</sub> Ir	1.321	6.673	1.635	2.519
Pd <sub>7</sub> Ir	1.342	6.318	1.994	2.162
Pd <sub>8</sub> Ir	1.301	6.803	2.241	2.280



**Figure 5.** Variation de l'énergie du gap en fonction de la taille du cluster

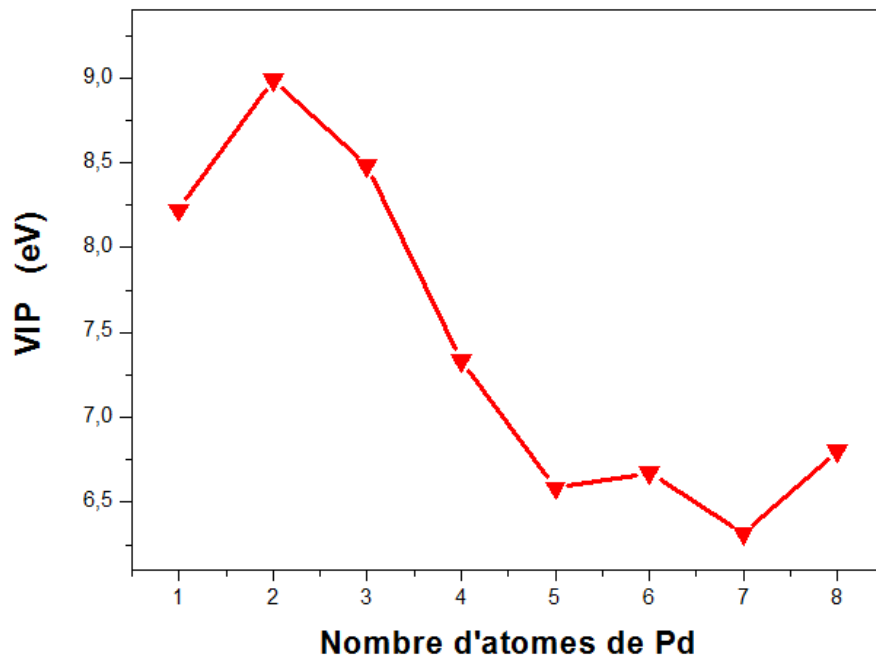
### 3.4. Énergie d'ionisation, l'affinité électronique et la dureté chimique

La dureté chimique ( $\eta$ ) est un paramètre important qui caractérise la stabilité relative des clusters. Donc nous avons eu recours à calculer ce paramètre en se basant sur le principe de la dureté maximale qui a été proposé par Pearson [47]. Par conséquent, la dureté chimique est calculée à partir de la formule suivante :

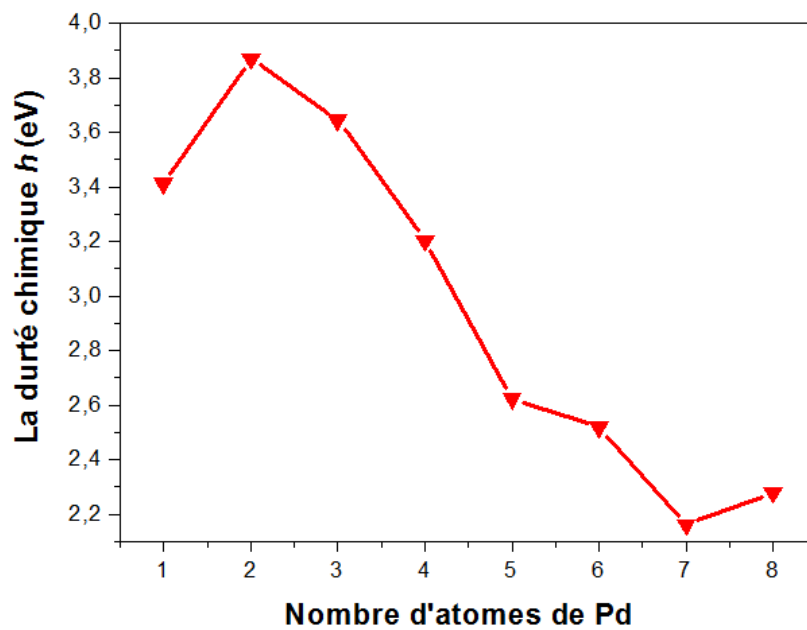
$$\eta = \frac{1}{2} ( \text{EIV} - \text{AEV} )$$

Où (EIV) est l'énergie d'ionisation verticale et (AEV) est l'affinité électronique verticale.

Les résultats obtenus pour les clusters stables sont rapportés dans le tableau 3 et en même temps représentés sur les figures 7 et 8. Comme il est observé sur la figure 7, l'énergie d'ionisation verticale (EIV) augmente rapidement avec la taille du cluster jusqu'à  $n = 2$ , puis elle diminue avec l'augmentation de  $n$  dans l'intervalle  $n = 3-5$ , et en fin pour  $n \geq 5$ , la courbe présente un comportement oscillatoire. Elle présente aussi un maximum local pour  $n =$ , ce qui indique que ce cluster possède une grande stabilité par rapport aux autres clusters de même taille. L'énergie d'ionisation calculée pour ce cluster le plus est de 8.99 eV.



**Figure 6.** Variation de l'énergie d'ionisation verticale (EIV) en fonction de la taille du cluster.



**Figure 7.** Variation de la durté chimique ( $\eta$ ) en fonction de la taille du cluster

L'analyse des résultats obtenus montrent que les valeurs de l'énergie d'ionisation (AEV) sont faibles en comparaison avec les valeurs de l'énergie d'ionisation (EIV). Cela nous permet de



dire que ces clusters binaires ont une affinité de capter des électrons au cours de l'interaction avec d'autres atomes.

La variation de la dureté chimique ( $\eta$ ) en fonction de la taille des clusters a été représentée sur la figure 8. D'après cette figure, on peut voir que la courbe présente un maximum local pour  $n=2$  (3.9 eV), ceci signifie que le cluster Pd<sub>2</sub>Ir possède une très grande stabilité vis à vis des autres clusters de même taille. Ce résultat a été confirmé par les analyses qui ont été effectuées précédemment ( $\Delta^2E$ ,  $\Delta E$ , EIV, AEV et l'énergie du gap HOMO/LUMO)

### 3.5. Transfert de charge et propriétés magnétiques

L'analyse de population naturelle peut fournir une explication raisonnable du transfert de charge au sein du cluster. Les résultats obtenus pour ces clusters les plus stables sont rassemblés dans le tableau 4. On peut remarquer facilement que l'atome d'iridium possède des charges négatives comprises entre 0.068 et 0.166 | e |. Cela indique que le transfert de charges s'effectue de l'atome de palladium vers l'atome d'iridium est favorisé. Un autre transfert de charge s'effectue au sein de l'atome d'iridium, il s'agit du transfert des électrons de l'orbital 6s vers ses propres orbitales 5d et 6p. Les calculs montrent que l'orbital (6s) perd une charge de 0.38 à 1.10 | e |, tandis que l'orbital (6p) reçoit de 0.01 à 0.13 | e | et enfin l'orbital (5d) reçoit une charge qui varie de 0.52 à 1.15 | e |.

Une analyse un peu plus détaillée montre que le transfert de charge entre les atomes a une influence sur les propriétés magnétiques des clusters. Par exemple, nous avons pu observer que le moment magnétique local  $\mu_{5d}$  diminué progressivement avec l'augmentation du transfert de charge entre les atomes.

**Tableau 4** Les charges moyennes des atomes Pd et Ir

Cluster	Ir	Pd <sub>1-8</sub>
PdIr	- 0.154	0.154
Pd <sub>2</sub> Ir	- 0.124	0.062
Pd <sub>3</sub> Ir	- 0.134	0.045
Pd <sub>4</sub> Ir	- 0.166	0.041
Pd <sub>5</sub> Ir	- 0.127	0.025
Pd <sub>6</sub> Ir	- 0.115	0.019
Pd <sub>7</sub> Ir	- 0.068	0.009
Pd <sub>8</sub> Ir	- 0.116	0.014

Les résultats concernant la charge et le moment magnétique des sous-couches **5d**, 6s et 6p de l'atome d'iridium, sont rapportés dans le tableau 5. Nous observons que pour tous les clusters binaires Pd<sub>n</sub>Ir, l'atome d'iridium joue un rôle important dans le magnétisme de ces derniers.

En plus, la contribution de l'orbitale 5d dans le moment magnétique local de l'atome d'iridium est supérieure à 95%, tandis que l'orbitale 6s contribue peu ( $\leq 4\%$ ).

Deux valeurs élevées du moment magnétique ont été observés pour les clusters Pd<sub>7</sub>Ir et Pd<sub>8</sub>Ir ( $5 \mu_B$ ), et les moments magnétiques calculés pour les clusters les plus stables Pd<sub>n</sub>Ir varient de 3 à  $5 \mu_B$ .

**Tableau 5.** Le moment magnétique total des clusters Pd<sub>n</sub>Ir en ( $\mu_T$ ), le moment magnétique local de l'atome d'iridium ( $\mu_{Ir}$ ) et la charge des orbitales 5d, 6s et 6p respectivement dans les clusters les plus (Pd<sub>n</sub>Ir).

Cluster	$\mu_T$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{Ir}$ ( $\mu_B$ )	Ir-5d		Ir-6s		Ir-6p	
			Q (e)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	Q (e)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	Q (e)	$\mu$ ( $\mu_B$ )
PdIr	3.0	2.55	7.52	2.45	1.62	0.10	0.01	0.0
Pd <sub>2</sub> Ir	3.0	2.37	7.75	2.21	1.34	0.14	0.03	- 0.01
Pd <sub>3</sub> Ir	3.0	2.08	7.96	2.00	1.12	0.10	0.05	- 0.01
Pd <sub>4</sub> Ir	3.0	1.92	8.06	1.88	1.02	0.08	0.08	- 0.01
Pd <sub>5</sub> Ir	3.0	1.84	8.15	1.78	0.90	0.06	0.08	- 0.01
Pd <sub>6</sub> Ir	3.0	2.05	8.01	1.94	0.99	0.08	0.10	- 0.02
Pd <sub>7</sub> Ir	5.0	2.02	7.90	2.02	1.02	0.05	0.12	- 0.01
Pd <sub>8</sub> Ir	5.0	1.97	7.93	1.97	1.03	0.04	0.13	- 0.01

#### 4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les structures géométriques, la stabilité relative, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters Pd<sub>n</sub>Ir en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

A- Les géométries optimisées pour les clusters Pd<sub>n</sub>Ir montrent que les isomères les plus stables favorisent la structure tridimensionnelle. En outre, il est constaté que l'atome Ir préfère toujours la surface des clusters.

- L'énergie de fragmentation, la différence d'énergie du second ordre, l'énergie de liaison par atome et l'énergie de gap HOMO-LUMO, de ces clusters ont été étudiés en fonction de la taille du cluster (n=1-8). Les résultats obtenus montrent que les clusters Pd<sub>2</sub>Ir, Pd<sub>5</sub>Ir Pd<sub>7</sub>Ir sont les plus stables que les autres clusters voisins. La valeur la plus élevée de l'énergie de gap HOMO-LUMO de 2.258 eV a été observée pour le cluster Pd<sub>2</sub>Ir cela confirme la stabilité de ce dernier par rapport aux autres clusters.

- Les valeurs de l'énergie d'ionisation verticale (EIV), de clusters Pd<sub>n</sub>Ir sont beaucoup plus élevées que les valeurs de l'affinité électronique verticale (AEV), ce qui indique que les clusters Pd<sub>n</sub>Ir peuvent facilement capter des électrons.

- 
- Les résultats de l'analyse de population naturelle montrent que le transfert de charge provient toujours de l'atome de palladium vers l'atome d'iridium. De plus, le transfert de charge entre les atomes Pd et Ir est très faible. Il a aussi montré qu'il existe aussi un autre transfert de charge interne entre les orbitales atomiques de l'atome d'iridium (Ir).
  - Les valeurs du moment magnétique montrent que le moment magnétique total des clusters est principalement localisé sur l'atome d'iridium pour les clusters. La valeur la plus élevée du moment magnétique est de 5  $\mu_B$  pour les deux clusters Pd<sub>7</sub>Ir et Pd<sub>8</sub>Ir. Les résultats obtenus montrent aussi que la contribution de l'orbital 5d dans les propriétés magnétiques des clusters est cruciale.

**Références**

- [1] G. Schmid, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1709-1727.
- [2] L.N. Lewis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2693-2730.
- [3] X.S. Xu, S.Y. Yin, R. Moro, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 237209-237212.
- [4] E.K. Parks, T.D. Klots, S.J. Riley, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3813-3826.
- [5] T. Yonezawa, K. Imamura, N. Kimizuka, *Langmuir.* 17 (2001) 4701-4703.
- [6] C.D. Dong, X.G. Gong, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 020409-020412.
- [7] K.R. Gopidas, J.M. Whitesell, M.A. Fox, *Nano. Lett.* 3 (2003) 1757-1760.
- [8] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.* 10 (1998) 594-600.
- [9] J.Y. Zhang, Q. Fang, A.J. Kenyon, I.W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003) 364-368.
- [10] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, *J. Indust. Eng. Chem.* 18 (2012) 303-308.
- [11] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, *Transition. Metal. Chem.* 36 (2011) 163-169.
- [12] Z. J. Wu, *Chem. Phys. Lett.* 406 (2005) 24-28.
- [13] A. Boudjahem, W. Bouderbala, M. Bettahar, *Fuel. Process. Technol.* 92 (2011) 500-506.
- [14] X. Yang, D. Chen, S. Liao, H. Song, Y. Li, Z. Fu, Y. Su, *J. Catal.* 291 (2012) 36-43.
- [15] Z. Suo, C. Ma, W. Liao, M. Jin, H. Lv, *Fuel. Process. Technol.* 92 (2011) 1549-1553.
- [16] S. Shetty, S. Pal, D.G. Kanhere, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 7288-7296.
- [17] T. Baruah, S.A. Blundell, R.R. Zope, *Phys. Rev. A* 64 (2001) 043202-0432208.
- [18] M. Che, C.O. Bennett, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55-172.
- [19] A. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel, M. Bettahar, *C.R. Chimie.* 13 (2010) 1433-1439.
- [20] J.F. Sholten, A.P. Pijpers, A.M.L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1985) 151-206.
- [21] D. Duprez, J. Barbier, Z. Ferhat-Hamida, M. Bettahar, *Appl. Catal.* 12 (1984) 219-225.
- [22] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Bettahar, *J. Catal.* 221 (2004) 325-334.
- [23] D.C. Douglass, J.P. Bucher, L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 6341-6344.
- [24] T. Taniyama, E. Otha, T. Sato, *Europhys. Lett.* 38 (1997) 195-200.
- [25] C. B. Kalita, R. Deka, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 244306-244315.
- [26] C. Luo, C. Zhou, J. Wu, T.J.D. Kumar, N. Balakrishnan, R. C. Forrey, H. Cheng, *Int. J. Quantum. Chem.* 107 (2007) 1632-1641.
- [27] M. J. Maccarrona, C. R. Lederhosa, G. Torres, C. Betti, F. Coloma-Pascual, M. E. Quiroga, J. C. Yori, *Appl. Catal. A.* 441-442 (2012) 90-98.
- [28] W. Su, P. Qian, Y. Liu, J. Shen, N.X. Chen, *Compt. Phys. Comm.* 181 (2010) 726-731.
- [29] D.A. Kilims, D.G. Papageorgio, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 939 (2010) 112-117.

- [30] G. Qiu, M. Wang, G. Wang, X. Diao, D. Zhao, Z. Du, Y. Li, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 861 (2008) 131-136.
- [31] I. Efremenko, M. Sheintuch, *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005) 232-240.
- [32] L. Ma, J. Wang, Y. Hao, G. Wang, *Comput. Mater. Sci.* 68 (2013) 166-173.
- [33] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., *Gaussian 03W*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
- [35] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [36] A-J. Mao, X-Y. Kuang, G. Chen, Y-R. Zhao, Y-F. Li, P. Lu, C. Zhang, *Molecular Physics.* 109 (2011) 1485-1494.
- [37] H-Q. Wang, H-F. Li, *Chem. Phys. Lett.* 554 (2012) 231-235.
- [38] L-P. Ding, X-Y. Kuang, P. Shao, M. M. Zhong, *J. Alloys. Compd.* 573 (2013) 133-141.
- [39] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6026-6033.
- [40] T. R. Cundari, W.J. Stevens, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5555-5565.
- [41] N. S. Venkataramanan, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 856 (2008) 9-15.
- [42] J.L. Jules, J.R. Lombardi, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 1268-1273.
- [43] J-G. Han, *Chem. Phys.* 286 (2003) 181-192.
- [44] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure 4. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [45] S. S. Lin, B. Strauss, A. Kant, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2282-2283.
- [46] J. Ho, K.M. Ervin, M.L. Polak, M.K. Gilles, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 4845-4853.
- [47] R.G. Pearson, *Chemical hardness: Applications from Molecules to Solids*. Wiley-VCH, Weinheim.

# CHAPITRE 3

Propriétés électroniques des  
clusters Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub>

## 1. Introduction

Dans les dernières décennies, les nanoparticules métalliques font l'objet de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que l'optique, la catalyse et le magnétisme...etc. Leur intérêt réside dans la taille nanométrique qui leur confère des propriétés particulièrement intéressantes par rapport aux matériaux massifs. En effet à l'échelle nanométrique, les particules métalliques possèdent une dispersion (proportion d'atomes de surface, constituent les sites actifs) importantes [1-5] ce qui justifie la nécessité de diminuer la taille des particules pour accroître le rapport surface/volume. Les clusters de métaux de transition à base de palladium et aluminium font l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques à cause de leurs propriétés physiques et chimiques spéciales [6-14]. Par exemple, les clusters de palladium présentent une excellente activité dans l'hydrogénation des composés aromatiques. La réactivité de clusters dépend fortement de leur taille et de leur morphologie [4, 15,16]. D'autre part, les clusters d'aluminium, trouvent aussi des applications dans des domaines aussi importants que variés tel que la microélectronique et la catalyse hétérogène [17,18]. En revanche, plusieurs travaux théoriques ont été menées afin d'étudier la stabilité et les propriétés physico-chimiques de clusters monométalliques de palladium et aluminium [19-22]. Aussi, des études théoriques et expérimentales montrent que le dopage de clusters de palladium avec d'autres atomes, peut générer des nouvelles propriétés physiques et chimiques des clusters. Par exemple dans la réaction d'hydrogénation, la réactivité des nanoclusters monométalliques effectuées sur les nanoparticules de palladium dopés indiquent que ces catalyseurs présentent une meilleure réactivité chimique que les catalyseurs monométalliques [15, 23]. Ces dernières années des études théoriques ont été effectuées sur les clusters de palladium dopé par d'autres atomes [20-22]. Efremenko et al. [20] ont étudié les propriétés géométriques et électroniques des clusters  $Pd_nCu_m$  ( $n + m \leq 6$ ) avec la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Les résultats indiquent que la stabilité des clusters bimétalliques augmente linéairement avec l'augmentation du nombre de liaisons Pd-Cu dans les clusters. Kilimis et al. [21] ont effectué des calculs pour les géométries stables et les propriétés électroniques des clusters  $Pd_nAg_m$  ( $n + m = 2-5$ ). Leurs résultats montrent que le cluster  $Pd_2Ag_2$  est plus stable que les autres clusters. Qiu et al. [22] ont étudié la stabilité et les propriétés électronique des clusters de  $Pd_{n-1}S$  ( $n = 2-10$ ) en utilisant la méthode PBE/DNP. Ils ont calculé l'énergie de liaison, la différence de l'énergie au second ordre et les énergies de fragmentation de ces clusters. Les résultats obtenues montrent que les clusters  $Pd_3S$ ,  $Pd_5S$  et  $Pd_7S$  possèdent une stabilité élevée vis-à-vis



des autres clusters. En outre, ils ont remarqué que le dopage des clusters  $Pd_n$  par l'atome de soufre (S) augmente la réactivité chimique de ces clusters (excepté les deux clusters  $Pd_3S$ ,  $Pd_9S$ ). Ceci a été attribué au transfert de charge qui se produit entre l'atome de palladium et l'atome de soufre. En général, les clusters bimétalliques ont des propriétés physiques et chimiques plus importantes que celles des clusters monométalliques, telles que la stabilité, les propriétés électroniques et la réactivité chimique [20-22]. Récemment nous avons étudié la stabilité relative, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters  $Pd_nIr$  ( $n=1-8$ ) [24]. Les résultats montrent que le dopage des clusters  $Pd_n$  par l'atome d'iridium améliore la stabilité de ces clusters. Aussi, les calculs montrent que le moment magnétique total des clusters  $Pd_nIr$  est principalement localisé sur l'atome d'iridium. En outre, les électrons de l'orbitale 5d jouent un rôle crucial dans les propriétés magnétiques de l'atome d'iridium.

Les clusters bimétalliques à base d'aluminium ont fait aussi l'objet d'une étude particulière en raison de leurs propriétés chimiques et physiques [25-27]. Ren et al. [25] se sont intéressés à l'étude de la stabilité et les propriétés magnétiques des clusters  $Al_nZn$  ( $n = 1-9$ ) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Leurs résultats montrent que les clusters  $Al_2Zn$  et  $Al_6Zn$  représentent une stabilité élevée par rapport à leurs voisins. En plus, ces deux clusters possèdent des moments magnétiques importants. Venkataramanan et al. [26] ont étudié la stabilité relative et les propriétés électroniques des clusters bimétalliques  $Y_nAl_m$  ( $n + m \leq 6$ ). Ils ont montré que les clusters monométalliques  $Y_n$  peuvent être stabilisés par l'ajout d'un ou de deux atomes d'aluminium. Cela signifie que la stabilité des clusters  $Y_n$  augmente après le dopage par les atomes d'aluminium. Par ailleurs, les études effectuées par Ling Guo [27] sur les géométries d'équilibres et les propriétés électroniques des clusters  $Al_nAs$  ( $n = 1-15$ ), ont montré que les clusters possédant un nombre paire d'électrons sont stables que ceux ayant un nombre impair d'électrons. Sur la base des informations recueillies sur les clusters monométalliques dopés par les atomes d'aluminium, et du fait de leurs propriétés intéressantes, nous allons présenter une étude sur les propriétés structurales et électroniques de petits clusters  $Pd_nAl_m$  ( $n + m \leq 6$ ). Nous avons axé notre travail sur l'étude des structures d'équilibres, stabilité et propriétés électroniques de ces clusters. En se basant, sur les méthodes de chimie quantique, toutes les structures possibles (1D, 2D et 3D) avec différents états de spin ont été optimisées et analysées. Aussi, l'énergie de liaison, l'énergie de gap, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique de ces clusters ont été calculées et discutées.

## 2. méthode de calcul

Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian 03 [28]. Plusieurs méthodes (BLYP, B3LYP, BPW91, B3PW91, mPWP86, BP86, BPBE, PBEPBE et PBE1PBE) ont été proposées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des deux dimères de Pd<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Energie de liaison par atome (BE), longueur de liaison (R), et fréquences de vibration ( $\omega$ ), des clusters Pd<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>

Méthodes	Pd <sub>2</sub>			Al <sub>2</sub>		
	BE (eV/atome)	R (Å)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	BE (eV/atome)	R (Å)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )
SVWN	0.82	2.443	228.7	0.87	2.841	248.7
BLYP	0.57	2.552	192.1	0.63	2.877	226.4
B3LYP	0.39	2.536	197.7	0.60	2.848	241.0
BPW91	0.57	2.552	198.2	0.72	2.850	241.3
B3PW91	0.381	2.512	203.5	0.675	2.832	251.2
mPWP86	0.66	2.513	201.5	0.74	2.858	237.9
BP86	0.62	2.516	200.5	0.72	2.859	237.3
BPBE	0.57	2.519	198.8	0.72	2.850	241.7
PBEPBE	0.62	2.519	199.1	0.76	2.851	242.6
PBE1PBE	0.379	2.510	204.6	0.696	2.827	255.5
Expt.	0.366 <sup>a</sup> , 0.515 <sup>b</sup>	2.480 <sup>c</sup>	210 ± 10 <sup>b</sup>	0.69 ± 0.06 <sup>d</sup>	2.701 ± 0.00 <sup>e</sup>	284.2 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Ref. [37], <sup>b</sup> Ref. [38], <sup>c</sup> Ref. [39], <sup>d</sup> Ref. [35], <sup>e</sup> Ref. [33], <sup>f</sup> Ref. [36].

Pour le choix de la méthode adaptée au système considéré, une comparaison entre les résultats obtenus et les valeurs expérimentales, permet de choisir la méthode dont les valeurs théoriques et expérimentales sont les plus proches. Nous pouvons constater que les résultats obtenus en utilisant la méthode PBE1PBE sont en bon accord avec les observations expérimentales.

La fonctionnelle PBE1PBE (également connue sous le nom PBE0), est une fonctionnelle hybride de type ACMi (Adiabatic Connexion Model) avec *i* le nombre de paramètres empiriques introduits. Les fonctionnelles ACM<sub>1</sub> utilisent un seul paramètre pour corriger la GGA.

$$E_{xc}^{ACM1} = (1 - \lambda_i) E_x^{DFT} - \lambda_i E_x^{HF} + E_c^{DFT}$$

Le paramètre  $\lambda_i$  est souvent semi-empirique : il est ajusté par Perdew, Ernzerhof et Burke qui est égale 0.25 [29-30]. Dans cette fonctionnelle, le pourcentage d'échange exact (HF) est de 25% et ce paramètre de mélange entre les parties DFT et HF est fixé uniquement par des considérations théoriques.

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4} E_x^{PBE} + \frac{1}{4} E_x^{HF} + E_c^{PBE}$$

De plus les calculs que nous avons effectués sont fondés sur la base CEP-121G [31]. Cette base est largement utilisée dans les études des propriétés spectroscopiques des systèmes contenant des éléments lourds [31,32]. De plus, cette dernière a été utilisée avec succès dans l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des clusters Pd<sub>n</sub>Ir (n=1-8), Ni<sub>n</sub>Ti<sub>m</sub> (n+m ≤ 5) et Ti<sub>n</sub> (n=2- 5) [24, 33,34].

### 3. Résultats et discussion

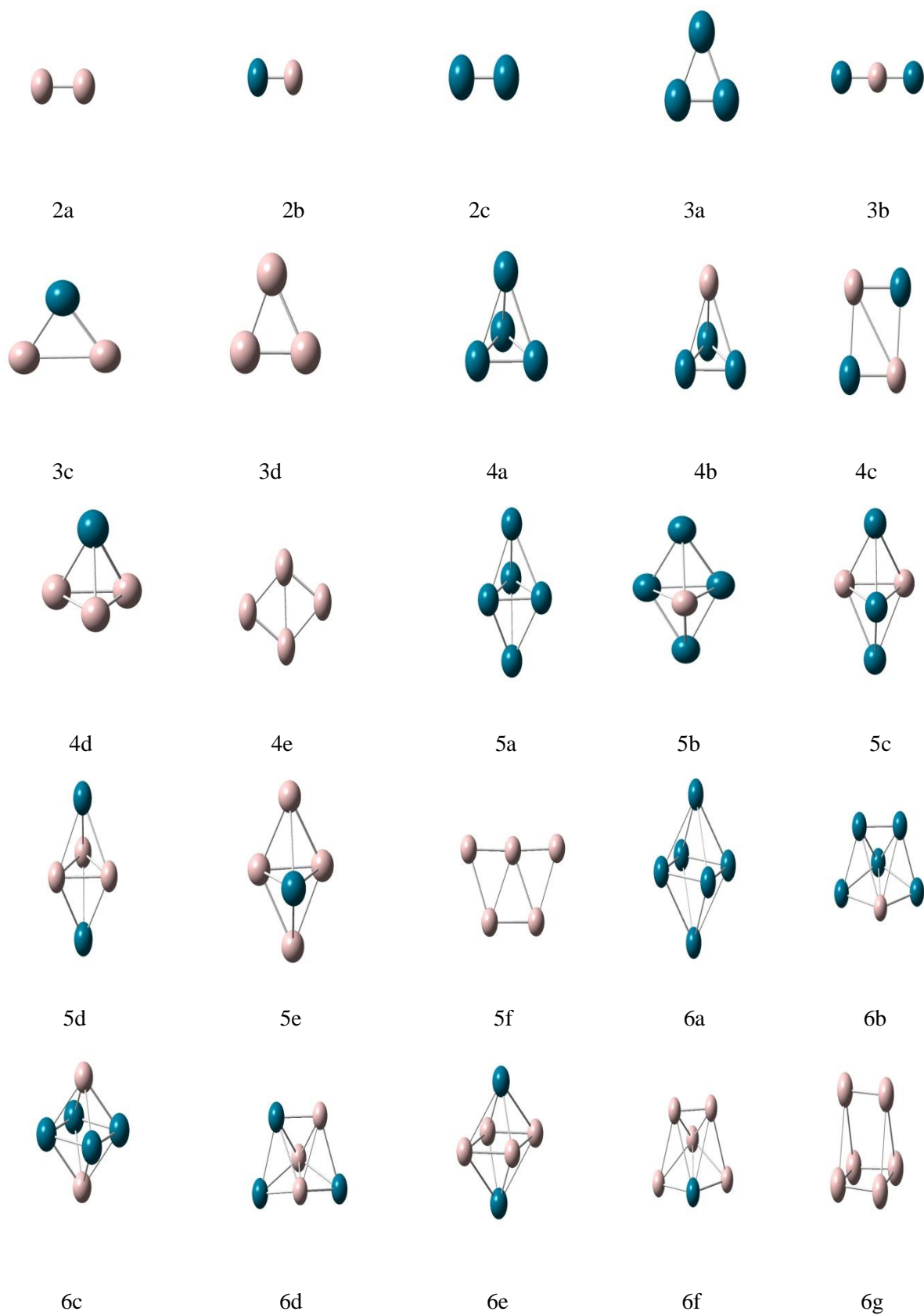
Les résultats obtenus pour les clusters monométalliques Pd<sub>n</sub> et Al<sub>m</sub> et bimétalliques Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub>, sont présentées sur la figure 1. La symétrie (Sym), et la longueur de liaison (R), l'énergie de liaison par atome (BE), le gap entre les orbitales HOMO/LUMO (E<sub>G</sub>), l'énergie d'ionisation verticale (EIV), l'affinité électronique verticale (AEV) et les fréquences de vibration (ω) des clusters Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> sont rapportées dans les tableaux 2 et 3.

#### 3.1. Structures des clusters Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub>.

Pour les clusters Pd<sub>n</sub>, Al<sub>m</sub> et Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> (n + m ≤ 6), les structures optimisées, les multiplicités de spin, les longueurs de liaisons (R<sub>Pd-Al</sub> et R<sub>Al-Al</sub>), les énergies de liaison, le gap d'énergie HOMO/LUMO (E<sub>G</sub>), les énergies d'ionisation (EIV) et les affinités électroniques (AEV) sont rapportés dans les tableaux 1, 2 et 3. Pour le cluster PdAl, l'état électronique de la structure linéaire correspond au doublet (<sup>2</sup>Σ). En plus, cette structure qui est la plus stable possède une énergie de liaison de 1.18 eV/atome. La longueur de liaison Pd-Al est de 2.326 Å, qui est bien inférieure à celle de Pd-Pd (2.51 Å) et de Al-Al (2.827 Å). Cette variation de la longueur des liaisons les différents dimères s'explique par l'interaction forte entre les deux atomes constituant le cluster. Comme on le voit, la valeur de la distance entre les deux atomes (Pd et Al) est courte, signe de la forte liaison qui se forme entre ces deux derniers. Ceci a été confirmé par la valeur élevée de l'énergie de liaison de dimère Pd-Al (1.18 eV/atome). De plus, dans la littérature aucune valeur expérimentale de la longueur de la liaison Pd-Al n'a été mentionnée pour comparer les résultats obtenus par nos calculs.

**Tableau 2.** Multiplicité de spin (M), symétries (Sym), et les longueurs de liaisons ( $R_{\text{Pd-Pd}}$ ,  $R_{\text{Pd-Al}}$ ,  $R_{\text{Al-Al}}$ ) des clusters

Structure	M	Symmetry	$R_{\text{Pd-Al}}$	$R_{\text{Al-Al}}$	$R_{\text{Pd-Pd}}$
2a	3	D <sub>∞h</sub>		2.827	
2b	2	C <sub>∞v</sub>	2.326		
2c	3	D <sub>∞h</sub>			2.510
3a	3	D <sub>3h</sub>			2.619
3b	2	D <sub>∞h</sub>	2.321		
3c	1	C <sub>2v</sub>	2.413	2.896	
3d	4	C <sub>2v</sub>		2.678, 3.095	
4a	3	C <sub>s</sub>			2.581, 2.685
4b	2	C <sub>s</sub>	2.436		2.724
4c	1	D <sub>2h</sub>	2.426	2.766	
4d	2	C <sub>s</sub>	2.487	2.812	
4e	3	D <sub>2h</sub>		2.706, 3.370	
5a	3	C <sub>2v</sub>			2.576, 2.690, 2.671
5b	2	C <sub>1</sub>	2.411, 2.543		2.731, 2.758
5c	1	C <sub>s</sub>	2.467, 2.452	2.863	2.836
5d	2	D <sub>3h</sub>	2.499	2.944	
5e	3	C <sub>4v</sub>	2.592	2.796	
5f	2	C <sub>2v</sub>		2.578, 2.686, 2.894	
6a	1	O <sub>h</sub>			2.667
6b	2	C <sub>s</sub>	2.441, 2.383		2.887, 2.860, 2.728
6c	3	D <sub>4h</sub>	2.485		2.829
6d	2	C <sub>1</sub>	2.466, 2.525	2.737, 3.011	2.826
6e	3	D <sub>2h</sub>	2.575, 2.706	2.766	
6f	2	C <sub>1</sub>	2.625, 2.657	2.677, 2.702, 2.811	
6g	3	D <sub>3</sub>		2.694, 2.768	



**Figure 1.** Structures optimisées des clusters monométalliques et bimétalliques.

**Tableau 3.** Energie de liaison (BE), énergie de gap (E<sub>G</sub>), énergie d'ionisation verticale (EIV), affinité électronique verticale (AEV) et fréquences de vibration.

Structure	BE/atom (eV)	E <sub>G</sub> (eV)	EIV (eV)	AEV (eV)	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )
2a	0.696	1.47	6.11	0.620	256
2b	1.18	2.23	6.58	0.84	338
2c	0.38	2.37	7.28	1.24	205
3a	0.716	1.77	7.44	1.98	164, 207
3b	1.47	1.93	6.71	1.52	81, 155, 446
3c	1.55	2.15	6.47	1.16	129, 277, 337
3d	1.08	1.79	6.44	1.48	130, 267, 289
4a	1.19	2.28	7.24	1.24	83, 152, 162, 163, 235
4b	1.64	2.20	6.62	1.32	109, 110, 169, 228, 229, 364
4c	1.99	2.94	7.06	0.99	100, 146, 202, 291, 351, 360
4d	1.78	1.85	6.20	1.37	150, 151, 168, 230, 231, 331
4e	1.32	1.52	6.69	2.06	81, 132, 227, 247, 266, 274
5a	1.28	2.18	7.32	1.41	63, 77, 83, 111, 127, 136, 153, 177, 229
5b	1.71	1.74	6.31	1.34	72, 77, 117, 125, 141, 164, 175, 326, 344
5c	2.04	1.77	6.51	1.80	97, 145, 152, 215, 259, 264, 320, 374
5d	2.17	1.96	5.94	1.25	123, 124, 222, 223, 232, 233, 281, 327
5e	1.80	1.55	6.29	1.92	48, 118, 119, 130, 198, 234, 237, 239, 309
5f	1.51	2.09	6.80	2.03	51, 92, 115, 170, 218, 240, 275, 369, 376
6a	1.31	1.63	6.69	2.04	111, 112, 123, 132, 133, 134, 164, 214, 245, 246
6b	1.78	1.69	6.10	1.65	41, 56, 72, 78, 109, 111, 124, 143, 161, 284, 337, 419
6c	2.13	1.77	6.56	1.93	74, 75, 119, 126, 144, 246, 249, 286, 287, 337
6d	2.25	1.88	6.00	1.40	75, 97, 114, 138, 173, 205, 228, 242, 273, 275, 323, 368
6e	2.08	1.77	6.45	1.89	72, 94, 111, 113, 134, 157, 183, 235, 246, 263, 275, 325
6f	1.87	1.71	6.34	1.98	66, 82, 111, 128, 138, 171, 188, 203, 248, 278, 293, 300
6g	1.64	1.63	6.74	2.31	47, 85, 86, 155, 156, 165, 166, 237, 238, 246, 272, 295

Pour le cluster Al<sub>2</sub>, les résultats montrent que l'état électronique de la structure d'équilibre correspond au triplet. Dans le dimère Al<sub>2</sub>, la longueur et l'énergie des liaisons chimiques sont de 2.827 Å et de 0,69 eV/atome. La fréquence de vibration est estimée à 255.5 cm<sup>-1</sup>. Ces résultats théoriques sont en très bon accord avec les résultats obtenus par des mesures

expérimentales ( $R = 2.701 \text{ \AA}$  et  $0.69 \text{ eV/atome}$  et  $284.2 \text{ cm}^{-1}$ ) [35,37]. De plus, nos résultats sont légèrement meilleures que ceux obtenus par d'autres auteurs [26,38]. Venkataramanan et al. [26], Guo et al. [27] ont trouvé pour le dimère Al<sub>2</sub>, des longueurs de liaison égales de  $2.833$  et  $2.56 \text{ \AA}$  respectivement, récemment, Ouyang et al. [38] trouvent une valeur de  $2.765 \text{ \AA}$ , qui s'approche de la valeur expérimentale.

Pour le dimère Pd<sub>2</sub>, l'état électronique la plus stable est un triplet. La distance entre les deux atomes de Pd est de  $2.510 \text{ \AA}$ . Les valeurs de la fréquence de vibration et de l'énergie de liaison sont respectivement de  $205 \text{ cm}^{-1}$  et de  $0.379 \text{ eV/atome}$ . Enfin, comparativement aux résultats expérimentaux, les valeurs observées expérimentalement [37, 38,39] (voir aussi le tableau 1) correspondant parfaitement avec les valeurs théoriques que nous trouvons, et en même temps nos résultats sont meilleures que ce obtenus par Qiu et al [22], qui ont trouvé une longueur et énergie des liaisons, respectivement de  $2.726 \text{ \AA}$  et  $0.438 \text{ eV/atome}$ . Kilimis et al. [21] ont utilisé la méthode BPW91/ LANL2DZ pour calculer les propriétés de dimère Pd<sub>2</sub>, et les résultats sont légèrement inférieures à celles calculées par notre méthode. Récemment, Su et al. [19] ont rapporté la valeur de  $2.55 \text{ \AA}$ , pour la longueur de liaison Pd-Pd avec l'énergie de liaison de  $0.464 \text{ eV/atome}$ . Pour le cluster Pd<sub>3</sub>, la structure la plus stable est un triangle équilatéral avec une symétrie D<sub>3h</sub> et la distance Pd-Pd est de  $2.619 \text{ \AA}$ . L'état électronique de cette structure est un triplet ( $^3A'_2$ ). Ces résultats sur la géométrie et l'état électronique de cluster Pd<sub>3</sub> sont semblables à ceux de Su et al. [19], Seminario et al. [41] et Nakao et al. [42]. De plus, l'énergie de liaison calculée pour l'état fondamental est de  $0.72 \text{ eV/atome}$ , qui est presque identique à celle obtenue par G. Qiu et al. ( $0.77 \text{ eV/atome}$ ) [22]. Pour le cluster Al<sub>3</sub>, nous avons trouvé que la géométrie de plus basse énergie est un triangle isocèle ayant une symétrie C<sub>2v</sub> (3a). Dans cette structure, l'état électronique est un quadruplé, et l'énergie de liaison calculée est de  $1.08 \text{ eV/atome}$ , cette dernière valeur ainsi obtenue est supérieure à celle obtenue par Ouyang et al. ( $0.849 \text{ eV/atome}$ ) [43]. En outre, nos résultats montrent aussi que la longueur de liaison calculée pour la structure d'équilibre est de  $2.678 \text{ \AA}$ , qui est légèrement supérieures à celle rapportée par Ouyang et al ( $2.66 \text{ \AA}$ ) [43] et Petterson et al. ( $2.651 \text{ \AA}$ ) [44]. Une autre structure d'un triangle équilatéral avec une symétrie D<sub>3h</sub> à également été optimisée comme une deuxième géométrie stable. La différence d'énergie entre cette structure et l'état fondamental est uniquement de  $0.06 \text{ eV}$ . Cette géométrie (triangle équilatéral) a été proposée comme la structure la plus stable par plusieurs auteurs [26,44,45]. Fengyou et al. [45] ont trouvé la même géométrie comme une structure mais avec la présence d'un état électronique doublet.

Pour le cluster Pd<sub>2</sub>Al (3b), l'état le plus stable est doublet (<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub>), et en même temps cette structure présente une symétrie D<sub>∞h</sub> avec une énergie de liaison d'environ 1.47 eV/atome. La différence d'énergie entre cette structure et la structure d'équilibre (3a) est de 0.75 eV/atome. Pour le même cluster, nous avons aussi optimisés une deuxième géométrie sous la forme d'un triangle isocèle (cette structure présente une symétrie C<sub>2v</sub>). L'énergie totale de cette géométrie est légèrement supérieure à celle de l'état fondamental (0.057 eV). Pour le cluster Al<sub>2</sub>Pd, les calculs montrent que la géométrie qui possède la plus basse énergie est la structure triangulaire. Cette structure est caractérisée par un état électronique singlet (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>). Les longueurs de liaison Pd-Al et Al-Al sont respectivement de 2.413 et 2.896 Å. La structure la plus stable pour le cluster Al<sub>4</sub>, est une géométrie plane (4e), qui a la forme d'un losange, et elle présente une symétrie de D<sub>2h</sub>. De plus, cette structure d'équilibre se trouve dans un état triplet (<sup>3</sup>B<sub>3u</sub>). L'énergie de liaison qui a été calculée est d'environ 1.32 eV/atome. Cette valeur est en accord avec la valeur obtenue par Venkataramanan (1.30 eV/atome) [26]. Une géométrie similaire (forme d'un losange) a été obtenue comme une structure la plus stable par Yin et al. [46]. En revanche, Erkok et al. [47] ont trouvé pour le cluster Al<sub>4</sub>, que la structure d'équilibre est un tétraèdre régulier avec une symétrie T<sub>d</sub>. Nos résultats montrent que la géométrie tétraédrique avec un état électronique quintuplé a été aussi optimisée. La différence d'énergie entre cette structure et la géométrie la plus stable est de 0.34 eV. Pour le cluster Pd<sub>4</sub>, la structure la plus stable prend la forme d'un tétraèdre irrégulier (4a) avec un état électronique triplet. La longueur moyenne de la liaison Pd-Pd est de 2.632 Å. Kalita et al. [7] ont obtenu pour le même cluster, une géométrie identique (tétraèdre irrégulier) à celle trouvée au calcul précédent, avec une longueur moyenne de liaison de 2.67 Å. Aussi, la géométrie carrée avec une symétrie D<sub>4h</sub> a été optimisée dans nos calculs. Cette structure est moins stable que la structure d'équilibre avec 0.07 eV. On peut donc considérer que les deux états sont presque dégénérés. En outre, deux autres structures (un tétraèdre irrégulier et un losange) ont été trouvées dans nos calculs comme des géométries moins stables que la structure d'équilibre. Les valeurs des énergies obtenues pour ces deux structures sont approximativement semblables. Pour le cluster Pd<sub>3</sub>Al, le calcul montre que l'état fondamental correspond à un état doublet (<sup>2</sup>A'). La structure optimisée est un tétraèdre irrégulier (4b) avec une symétrie Cs. La longueur moyenne de liaison Pd-Pd dans le cluster est de 2.724 Å. Cette géométrie est similaire à la structure 4a sauf que l'atome de palladium est substitué par un atome d'aluminium. Pour le cluster PdAl<sub>3</sub>, la géométrie la plus stable est approximativement la même géométrie (structure d'un tétraèdre irrégulier -4d-) que celle du cluster Pd<sub>3</sub>Al. Les valeurs des énergies de liaison des deux structures (4b et 4d) sont respectivement de 1.64 et



1.78 eV/atome. En plus, la différence d'énergie entre les deux structures est de 0.14 eV. On peut remarquer aussi que les longueurs de liaison Pd-Pd dans le cluster Pd<sub>3</sub> sont plus courtes que celle dans le cluster Pd<sub>3</sub>Al. Cette remarque peut être généralisée sur tous les autres clusters. Ce qui signifie que, le dopage des clusters monométalliques de Pd par les atomes d'aluminium conduit à l'augmentation des longueurs des liaisons Pd-Pd dans les clusters binaires. Aucune étude expérimentale sur ces clusters n'a été mentionnée pour comparer nos résultats. La structure la plus stable obtenue pour le cluster Pd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> est un losange (4c) avec une symétrie D<sub>2h</sub>. L'état fondamental pour cette géométrie étudiée est un singulet, et la longueur de liaison Pd-Al est de 2.426 Å et celle de la liaison Al-Al est de 2.766 Å. Cette géométrie possède une énergie de liaison d'environ 1.99 eV/atome. L'écart entre les valeurs de l'énergie de liaison de cette structure et la structure d'équilibre est d'environ 0.80 eV. Cela signifie que le dopage du cluster Pd<sub>4</sub> par deux atomes Al augmente la stabilité du cluster binaire. Pour le cluster Pd<sub>5</sub>, la géométrie la plus stable qui a été observée pendant les calculs est une bipyramide trigonale (5a) avec une symétrie C<sub>2v</sub>. L'état fondamental correspond à un état triplet (<sup>3</sup>B<sub>1</sub>), et la longueur de liaison Pd-Pd est de 2.667 Å. La valeur de l'énergie de liaison obtenue théoriquement est de 1.28 eV/atome. Nos résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus par Su et al. [19]. En revanche, Qiu et al. [22] ont trouvé que la géométrie la plus stable pour le cluster Pd<sub>5</sub> est une bipyramide trigonale, mais avec une symétrie D<sub>3h</sub>. Dans notre étude, nous avons également optimisé une structure d'une bipyramide trigonale avec une symétrie C<sub>1</sub> et un état électronique triplet (<sup>3</sup>A). Cette structure a été optimisée avec presque la même énergie que celle de la structure de l'équilibre (5a). Deux autres géométries moins stables que l'état fondamental ont été aussi obtenues dans nos calculs. La première structure est une bipyramide trigonale (cette structure présente une symétrie D<sub>3h</sub>), et la deuxième structure pyramidale à base carrée (cette structure présente une symétrie C<sub>4v</sub>). La différence d'énergie entre ces deux dernières structures est de 0.71 eV. Pour le cluster Al<sub>5</sub>, nos résultats montrent que la structure optimisée préfère d'adopter une géométrie plane. Cette structure présente une symétrie C<sub>2v</sub> et l'état électronique est un doublet (<sup>2</sup>B<sub>2</sub>). La distance moyenne Al-Al dans la structure d'équilibre est de 2.694 Å. Ces résultats coïncident bien avec ceux obtenus par B.K. Rao et al. et Ouyang et al. [11,38]. Venkataramanan et al. [26] ont rapporté aussi une géométrie plane avec une symétrie C<sub>s</sub> et les longueurs de liaison calculées sont comprises entre 3.207 et 3.348 Å. Dans notre étude, nous avons optimisée une structure comparable à celle obtenue par Venkataramanan et al., mais avec une énergie très proche de celle calculée pour la structure d'équilibre. L'énergie de liaison calculée est de 1.51 eV/atome, qui est légèrement supérieure à celle obtenue par

Venkataramanan et al. (1.49 eV/atome). Deux nouvelles structures ont été obtenues par nos calculs (pyramide tétragonale -C<sub>4v</sub>- et bipyramide trigonale -D<sub>3h</sub>-) qui sont moins stables que l'état fondamentale. L'état électronique des deux structures correspond à un état électronique quadruplé. La différence d'énergie entre les deux géométries est de 0.41 eV.

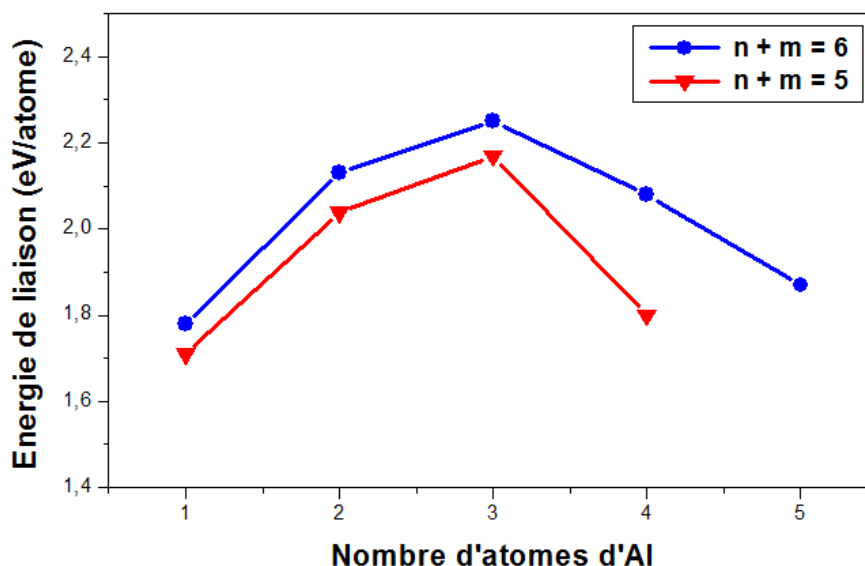
Pour les clusters bimétalliques Pd<sub>4</sub>Al, Pd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> et PdAl<sub>4</sub>, les calculs d'optimisations des géométries montrent que les clusters les plus stables prennent principalement la forme d'une bipyramide trigonale (5b, 5c, 5d et 5e). Les valeurs calculées des énergies de liaisons pour ces clusters sont comprises entre 1.71 et 2.17 eV/atome. Donc, on peut d'ailleurs remarquer que les énergies de liaison de ces trois clusters bimétalliques sont supérieures à celle du cluster Pd<sub>5</sub> (1.28 eV/atome). Cela signifie que le dopage des clusters monométalliques par des atomes d'aluminium augmente leur stabilité. Pour le cluster monométallique Pd<sub>6</sub>, la structure la plus stable qui a été optimisée est un octaèdre régulier (6a) avec une symétrie O<sub>h</sub>. L'état électronique de cette géométrie correspond à un état singlet (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>). La longueur de liaison Pd-Pd est de 2.667 Å. Ces résultats obtenus par nos calculs s'accordent bien avec ceux de Su et al. [19]. L'énergie de liaison calculée pour l'état fondamental est d'environ 1.31 eV/atome, qui est une valeur proche de celle obtenue par Qui et al. (1.295 eV/atome) [22]. En revanche, Kalita et al. [7] ont obtenu un octaèdre irrégulier avec une symétrie C<sub>2h</sub> comme véritable état fondamental. Une géométrie identique (l'octaèdre irrégulier) a été optimisée dans la présente étude. L'énergie totale de cette dernière structure est légèrement supérieure à celle de l'état fondamental (ΔE = 0.003 eV). Pour les clusters bimétalliques Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> (n+m=6), les calculs montrent que les structures les plus stables préfèrent les formes géométriques tridimensionnelles. Par exemple, les clusters Pd<sub>5</sub>Al, Pd<sub>3</sub>Al<sub>3</sub> et PdAl<sub>5</sub> prennent la forme d'une bipyramide trigonale (6b, 6d et 6f). Les états électroniques de ces structures correspondent à un état doublet. D'autre part, les structures les plus stables pour les clusters Pd<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> et Pd<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> se présentent sous forme d'un octaèdre irrégulier (6c et 6e). De plus, l'état fondamental des deux structures est un triplet. Les énergies de liaison pour les clusters Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> (n+m=6) sont de l'ordre de 1.78 à 2.25 eV/atome.

Pour le cluster Al<sub>6</sub>, la géométrie d'équilibre est un prisme trigonal (6g) avec une symétrie D<sub>3h</sub>. L'état électronique est un triplet (<sup>3</sup>A<sub>1</sub>). En plus, cette structure possède une énergie de liaison de 1.64 eV/atome et une longueur de liaison Al-Al d'environ 2.744 Å. Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats rapportés par Elliott et al. [48] et Venkataramanan et al. [26]. Au contraire, Sun et al. et Zhong et al. [49], ont trouvé que l'état fondamental correspond à un octaèdre irrégulier avec une symétrie D<sub>3d</sub>. Deux autres géométries ont été aussi optimisées dans nos calculs (une pyramide avec une symétrie C<sub>1</sub> et un octaèdre

irrégulier avec une symétrie  $D_{3h}$ ) moins stables que l'état fondamental. Le calcul montre que la différence d'énergie entre les deux géométries est de 0,22 eV.

### 3.2. Etude de la stabilité des clusters $\text{Pd}_n\text{Al}_m$

#### 3.2.1. Energie de liaison



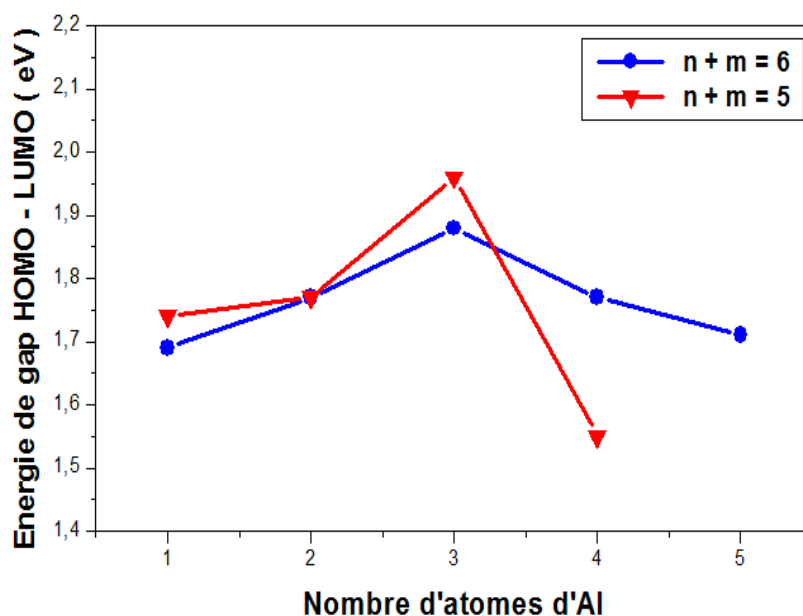
**Figure 2.** Variation de l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes d'aluminium pour les clusters  $\text{Pd}_n\text{Al}_m$  ( $n + m = 5$  et  $6$ ).

Nous avons calculé les énergies de liaison des clusters monométalliques  $\text{Pd}_n$ ,  $\text{Al}_m$  et bimétalliques  $\text{Pd}_n\text{Al}_m$  afin d'étudier leur stabilité. Les énergies de liaison calculées pour ces clusters sont présentées dans le Tableau 3. Pour les clusters  $\text{Pd}_n$  et  $\text{Al}_m$ , nous avons constaté que l'énergie de liaison augmente avec la taille du cluster ( $n$ ), ce qui implique que ces clusters peuvent gagner de l'énergie d'une manière continue au cours du processus de croissance. On peut remarquer aussi d'après le tableau 3, que les valeurs des énergies de liaison des clusters  $\text{Al}_m$  sont supérieures à celle obtenues pour les clusters  $\text{Pd}_n$ . En outre, les résultats montrent que les énergies de liaison des clusters bimétalliques sont plus grandes que celles des clusters monométalliques, ce qui signifie que les clusters bimétalliques possèdent donc une plus grande stabilité par rapport aux clusters monométalliques. Cette stabilité est attribuée principalement à la liaison forte entre le palladium et l'aluminium. Nous avons aussi étudié l'effet des atomes d'aluminium sur la stabilité des clusters binaires. La figure 2 montre la variation de l'énergie de liaison des clusters (pentamères et hexamères) en fonction du nombre d'atomes d'aluminium. Premièrement on remarque que les énergies de liaison de hexamères sont légèrement plus élevées que celles des pentamères, cela indique que la

stabilité des clusters augmente avec la taille du cluster. De plus, sur la même figure, on peut observer que l'énergie de liaison pour les deux types de clusters (pentamères et hexamères) augmente avec  $n$  jusqu'à un maximum  $n = 3$ , ensuite elle diminue avec l'augmentation de  $n$  entre  $n = 3$  et  $n = 5$ . Ces résultats indiquent que les clusters  $Pd_2Al_3$  et  $Pd_3Al_3$  présentent une stabilité plus élevée que les autres clusters.

### 3.2.2. Energie du gap HOMO/LUMO

L'écart énergétique (énergie du gap) entre les orbitales frontières HOMO-LUMO est un paramètre important qui caractérise la stabilité chimique des clusters. En général, un plus grand écart énergétique HOMO/LUMO indique une grande stabilité des clusters. Les valeurs de l'écart énergétique HOMO/LUMO des clusters monométalliques et bimétalliques ont été calculées et rapportées dans le tableau 3. Pour les clusters monométalliques de palladium, les deux clusters  $Pd_2$  et  $Pd_4$  possèdent des valeurs de gaps assez importantes (2.37 eV pour  $Pd_2$  et 2.28 eV pour  $Pd_4$ ), ce qui implique qu'ils possèdent une stabilité chimique plus importante relativement aux autres clusters de même taille. Pour les clusters monométalliques d'aluminium, nous avons constaté que les valeurs de gaps les plus grandes correspondent aux clusters  $Al_3$  (1.93 eV) et  $Al_5$  (2.09 eV). Cela indique la grande stabilité des deux clusters. Pour les clusters bimétalliques, les valeurs de gaps obtenues varient entre 1.55 et 2.94 eV. Nous avons aussi étudié l'effet du dopage des clusters de palladium par l'atome d'aluminium sur les énergies de gaps. La variation des valeurs de gaps (l'écart énergétique HOMO/LUMO) en fonction du nombre d'atomes d'aluminium pour les clusters bimétalliques (pentamères et hexamères) sont présentées sur la figure 3. On peut remarquer facilement que les deux courbes (pentamères et hexamères) admettent un maximum en  $n = 3$ . Cela indique que les clusters  $Pd_2Al_3$  et  $Pd_3Al_3$  possèdent une très grande stabilité chimique qui ont la même taille. De la même manière que précédemment, pour les tétramères, nous avons trouvés que le cluster  $Pd_2Al_2$  est le plus stable par rapport aux autres clusters de même taille. En outre, une étude approfondie sur les clusters bimétalliques montre que la stabilité chimique de ces clusters est fortement liée au nombre de liaison Pd-Al.



**Figure 3.** Variation de l'écart énergétique HOMO/LUMO en fonction du nombre d'atomes d'aluminium pour les clusters Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> (n + m = 5 et 6).

### 3.2.3. Energie d'ionisation verticale (EIV) et l'affinité électronique verticale (AEV) des clusters monométalliques et bimétalliques

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés électroniques des clusters Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> (n+m ≤ 6). Nous avons calculé l'énergie d'ionisation, noté EIV et l'affinité électronique, noté AEV pour tous les clusters étudiés. Les calculs ont été effectués en se basant sur les formules suivantes :

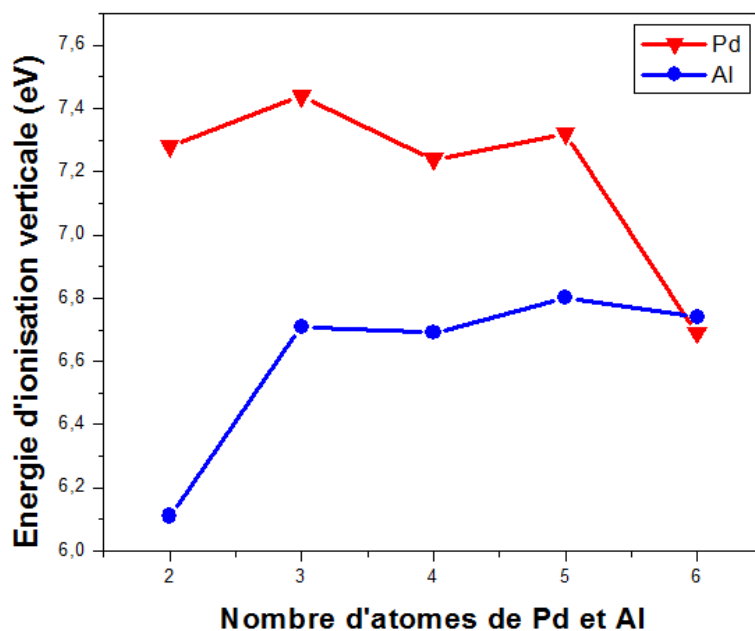
$$\text{EIV} = E^+ - E$$

$$\text{AEV} = E^- - E$$

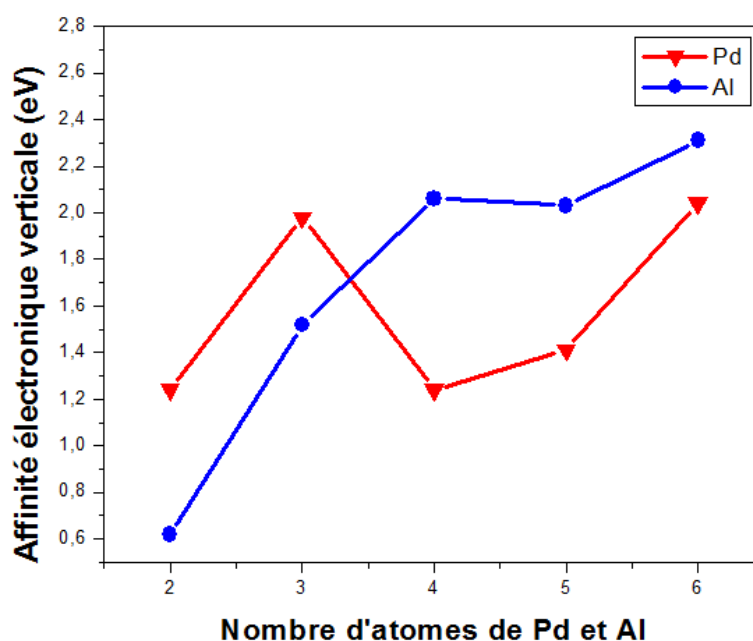
Où E représente l'énergie totale du cluster neutre et E<sup>+</sup>, E<sup>-</sup> représentent les énergies totales des clusters cationiques et anioniques

Les résultats (EIV et AEV) au cours de notre travail pour les clusters Pd<sub>n</sub>, Al<sub>m</sub> et Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> sont présentés dans le tableau 3 et les figures 4 et 5. Les énergies d'ionisation pour les clusters Pd<sub>n</sub> sont significativement plus élevées que celles des clusters Al<sub>m</sub>. De plus, pour les clusters Al<sub>m</sub>, les valeurs de EIV augmentent avec l'augmentation de la taille du cluster. La valeur maximale EIV a été obtenue pour n = 3. Pour Pd<sub>n</sub>, l'évolution de EIV en fonction de la taille des clusters présente deux maximums locaux pour n = 3 (7.44 eV) et n = 5 (7.32 eV). Ceci indique que ces deux clusters (Pd<sub>3</sub> et Pd<sub>5</sub>) sont plus stables par rapport aux autres clusters. Sur la figure 5, nous présentons aussi l'évolution de l'affinité électronique pour les clusters Al<sub>m</sub> en fonction

du nombre d'atomes d'aluminium. Pour les monométalliques  $Al_m$ , l'affinité électronique augmente de façon monotone avec l'augmentation de la taille des clusters (à l'exception du cluster  $Al_5$ ). Pour les clusters  $Pd_n$ , l'affinité électronique en fonction du nombre d'atomes de palladium montre un comportement oscillatoire (sauf pour le cluster  $Pd_6$ ). L'analyse des deux courbes sur la figure 6, montre un comportement oscillatoire en fonction du nombre d'atomes d'aluminium pour les deux types des clusters (pentamères et hexamères).

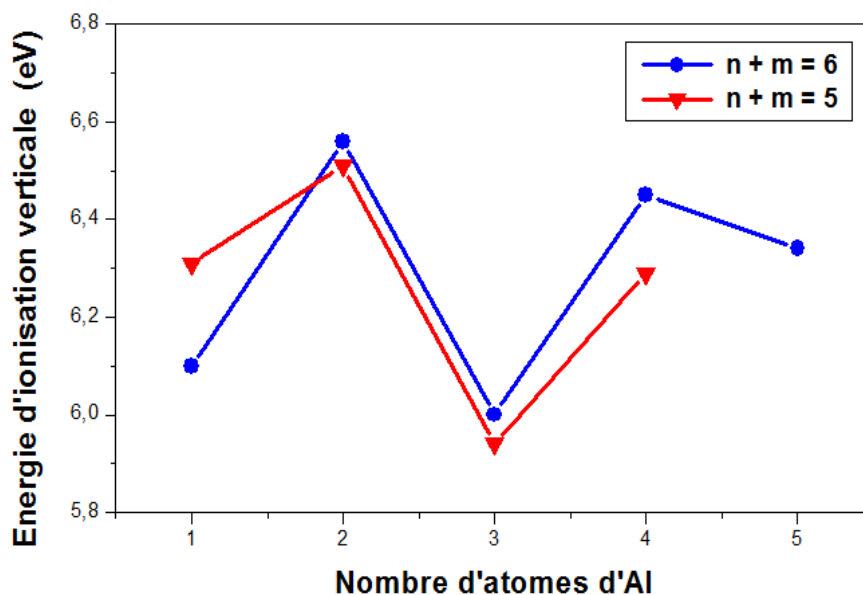


**Figure 4.** L'affinité électronique en fonction du nombre d'atome (Pd et Al) pour les clusters monométalliques

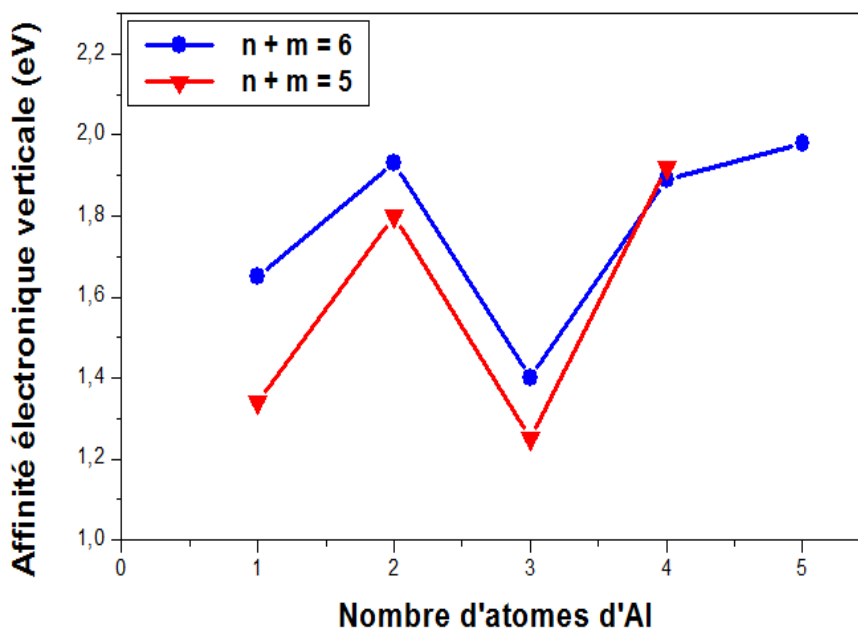


**Figure 5.** L'énergie d'ionisation en fonction du nombre d'atomes (Pd et Al) pour les clusters monométalliques.

Les deux courbes montrent aussi des maxima locaux pour  $n = 2$  et  $4$ , ce qui implique que ces quatre clusters  $PdAl_4$ ,  $Pd_2Al_4$ ,  $Pd_3Al_2$ , et  $Pd_4Al_2$  sont plus stables que les autres clusters de même taille. Sur la figure 7, nous présentons l'affinité électronique des clusters bimétalliques (pentamères et hexamères) en fonction du nombre d'atomes d'aluminium.



**Figure 6.** L'énergie d'ionisation en fonction du nombre d'atome d'aluminium pour les clusters bimétalliques (pentamères et hexamères).



**Figure 7.** Variation de l'affinité électronique en fonction du nombre d'atome d'aluminium pour les clusters bimétalliques (pentamères et hexamères).

Dans ce cas, l'affinité électronique oscille de la même façon que précédemment (pour l'énergie d'ionisation) en fonction du nombre d'atome d'aluminium, montrent des maximums locaux pour  $n = 2$  et  $4$ . On peut aussi remarquer que les valeurs de l'énergie d'ionisation pour les clusters bimétalliques sont plus élevées que celles de l'affinité électronique, ce qui indique que ces clusters binaires peuvent facilement accepter des électrons de leur environnement.

#### 4. Conclusions

Au cours de ce travail, nous étudié les structures, la stabilité relative, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters monométalliques ( $Pd_n$  et  $Al_m$ ) et bimétalliques ( $Pd_nAl_m$ ) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

A- Pour les deux types de clusters, monométalliques et bimétalliques, les structures tridimensionnelles obtenues sont plus stables que les géométries planes.

B- Pour les clusters monométalliques  $Pd_2$ ,  $Pd_4$ ,  $Al_3$  et  $Al_5$  montrent une grande stabilité chimique par rapport aux autres clusters.

C- La stabilité des clusters bimétalliques dépend fortement au nombre de liaison Pd-Al dans le cluster, elle augmente avec l'augmentation du nombre de liaisons Pd-Al.

D- L'analyse de la stabilité montre aussi que les clusters  $Pd_2Al_3$  et  $Pd_3Al_3$  sont les plus stables dans le cas des pentamères et hexamères.

E- Les valeurs obtenues pour l'écart énergétique HOMO/LUMO des clusters bimétalliques sont comprises entre 1.55 et 2.94 eV, ce qui indique que ces clusters se comportent comme des semi-conducteurs.

F- Les valeurs de l'énergie d'ionisation pour les clusters bimétalliques sont plus importantes que celle de l'affinité électronique, cela implique que ces clusters sont pris à accepter des électrons de leur environnement.



**Références**

- [1] G. Schmid, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1709.
- [2] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2693.
- [3] W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1998) 533.
- [4] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, *J. Ind. Chem. Eng.* 37 (2012) 147.
- [5] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, *Transition. Met. Chem.* 36 (2011) 163.
- [6] M. Ni, Z. Zeng, *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 910 (2009) 14.
- [7] B. Kalita, R. Deka, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 244306.
- [8] D. C. Douglass, J. P. Bucher, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 6341.
- [9] F.A. Harraz, S.E. El-Hout, H.M. Killa, I.A. Ibrahim, *J. Catal.* 286 (2012) 184.
- [10] C. Luo, C. Zhou, J. Wu, T.D. Kumar, N. Balakrishnan, R.C. Forrey, H. Cheng, *Int. J. Quantum. Chem.* 107 (2007) 1632.
- [11] B.K. Rao, P. Jena, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 1890.
- [12] A.N. Marti, A. Vela, D.I. Salahub, *Int. J. Quantum. Chem.* 63 (1997) 301.
- [13] C.Y. Cha, G. Gantefr, W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 995.
- [14] M.F. Jarrold, J. E. Bower, J.S. Kraus, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 3876.
- [15] X. Yang, D. Chen, S. Liao, H. Song, Y. Li, Z. Fu, Y. Su, *J. Catal.* 291 (2012) 36.
- [16] A. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel, M. Bettahar, *C. R. Chimie.* 13 (2010) 1433.
- [17] A.O. Orlov, I. Amlani, G.H. Bernstein, C.S. Lent, G.L. Snider, *Science.* 277 (1997) 928.
- [18] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science.* 281 (1998) 1647.
- [19] W. Su, P. Qian, Y. Liu, J. Shen, N-X Chen, *Compt. Phys. Comm.* 181 (2010) 726.
- [20] I. Efremenko, M. Sheintuch, *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005) 232.
- [21] D.A. Kilimis, D.G. Papageorgio, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 939 (2010) 112.
- [22] G. Qiu, M. Wang, G. Wang, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 861 (2008) 131.
- [23] J. Maccarrona, C.R. Lederhosa, G. Torresa, C. Betti, F. Coloma-Pascualc, M.E. Quiroga, J.C. Yoria, *Appl. Catal. A.* 441-442 (2012) 90.
- [24] W. Bouderbala, A. Boudjahem, A. Soltani, *Mol. Phys.* 112 (2014) 1789.
- [25] X-J. Ren, B-X. Li, *Physica B.* 405 (2010) 2344.
- [26] N. S. Venkataramanan, A. Suvitha, R. Note, Y. Kawazoe, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 902 (2009) 72.
- [27] L. Guo, *J. Alloys. Compound.* 527 (2012) 197.
- [28] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J.

Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03W. Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.

[29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[30] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.

[31] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3026.

[32] T.J. Cundari, W.J. Stevens, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5555.

[33] N. S. Venkataramanan, J. Mol. Struct. (Theochem) 856 (2008) 9.

[34] J. Du, H. Wang, G. Jiang., J. Mol. Struct. Theochem 817 (2007) 47

[35] Z. Fu, G.W. Lemire, G.A. Bishea, M.D. Morse, J. Chem. Phys. 93 (1990) 8420.

[36] M.F. Cai, T.P. Dzigan, V.E. Bondybey, Chem. Phys. Lett. 155 (1989) 43.

[37] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 49<sup>th</sup> ed., edited by R.C. Weast, CRC, Cleveland, 1969.

[38] Y. Ouyang, P. Wang, P. Xiang, H. Chen, Y. Du, Compt. Theoretic. Chem. 984 (2012)68.

[39] S. Lin, B. Strauss, A. Kant, J. Chem. Phys. 51 (1969) 2282.

[40] J. Ho, K.M. Ervin, M.L. Polak, M.K. Gilles, W.C. Lineberger, J. Chem. Phys. 95 (1991) 4845.

[41] J.M. Seminario, A.G. Zacaria, M. Castro, Int. J. Quantum Chem. 61 (1997) 515.

[42] T. Nakao, D.A. Dixon, H. Chen, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12665.

[43] Y. Ouyang, H. Chen, X. Zhang, Theor. Chem. Acc. 115 (2006) 32.

[44] L.G.M. Petterson, C.W. Bauschlicher Jr, T. Halicioglu, J. Chem. Phys. 87 (1987) 2205.

[45] H. Fengyou, Z. Yongfang, L. Xinying, L. Fengli, J. Mol. Struct. (Theochem) 807 (2007) 153.

[46] Y. Yin, S. Yu, W. Zhang, H. Ye, J. Mol. Struct. (Theochem) 902 (2009) 1.

[47] S. Erkok, H. Oymak, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 12118.

[48] R. Ahlrichs, S.D. Elliott, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 13.

---

[49] M-M. Zhong, X-Y. Kuang, Z-H. Wang, P. Shao, L-P. Ding, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 263.

# **CONCLUSIONS GENERALES**

## Conclusions

Les clusters métalliques ont été le sujet de plusieurs recherches, vu leurs importances et intérêts. Ils jouent un rôle intéressant dans le raccordement des différentes disciplines, surtout la physique moléculaire, la physique de l'état solide, la science des surfaces, la nanomécanique. En particulier, les clusters de palladium purs ou dopés est un sujet intéressant de recherches. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de clusters  $Pd_nX$  ( $X = Al$  et  $Ir$ ) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette étude théorique a permis d'aboutir aux suivantes :

- 1- Les méthodes de calcul adaptées aux systèmes étudiés ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus théoriquement et les données expérimentales.
- 2- Les calculs montrent que les géométries optimisées des clusters  $Pd_nX$  ( $X = Al$  et  $Ir$ ) préfèrent les structures tridimensionnelles.
- 3- Pour les clusters  $Pd_nIr$ , les calculs basés sur l'énergie de fragmentation, la différence d'énergie au second ordre et l'énergie du gap HOMO/LIMO montrent que les clusters  $Pd_2Ir$ ,  $Pd_5Ir$  et  $Pd_7Ir$  présentent une très grande stabilité, comparés aux autres clusters de même taille. De plus, les énergies de liaisons des clusters  $Pd_nIr$  sont supérieures à celle obtenues pour les clusters monométalliques  $Pd_n$ , ce qui indique que l'ajout de l'atome d'iridium sur le cluster augmente la stabilité de ce dernier. L'énergie du gap HOMO/LIMO pour ces clusters varie de 1.301 à 2.258 eV, et la valeur maximale a été observée pour le cluster  $Pd_2Ir$  (2.258 eV). Les valeurs de l'énergie d'ionisation qui ont été calculées pour ces clusters binaires sont beaucoup plus élevées que celles obtenues pour l'affinité électronique, ce qui indique que les clusters  $Pd_nIr$  peuvent facilement accepter des électrons de leur environnement. En plus, l'analyse de population naturelle montre que le transfert de charge s'effectue entre l'atome d'iridium et les atomes de palladium et la charge transférée dépend du nombre d'atomes de palladium dans le cluster.
- 4- Les calculs montrent aussi que le moment magnétique total des clusters  $Pd_nIr$  est totalement localisé sur l'atome d'iridium et l'orbitale 5d joue un rôle important dans le magnétisme de l'atome d'iridium.
- 5- Pour les clusters monométalliques  $Al_n$ , les structures les plus stables obtenues sont à deux dimensions. En revanche, pour les clusters  $Pd_n$  les géométries d'équilibres préfèrent les structures tridimensionnelles. De plus, les calculs montrent que les clusters  $Pd_2$ ,  $Pd_4$ ,  $Al_3$  et  $Al_5$  présentent une forte stabilité chimique.

6- Pour les clusters bimétalliques  $Pd_nAl_m$ , les résultats obtenus montrent que la stabilité augmente avec le nombre d'atome d'aluminium dans le cluster. Ceci a été expliqué par la forte liaison Pd-Al. Les résultats montrent aussi que les clusters bimétalliques sont plus stables que les clusters monométalliques.

7- En se basant sur les calculs de l'énergie de liaison, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique les clusters  $PdAl_4$ ,  $Pd_3Al_2$ ,  $Pd_2Al_4$  et  $Pd_4Al_2$  sont les plus stables.

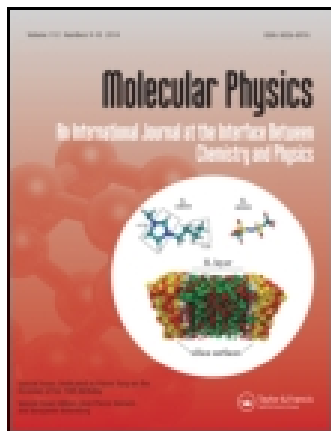
**ANNEXE**  
**ARTICLES**

This article was downloaded by: [CERIST]

On: 04 July 2014, At: 20:44

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tmph20>

### Geometries, stabilities, electronic and magnetic properties of small Pd<sub>n</sub>Ir (n = 1-8) clusters from first-principles calculations

Wissam Bouderbala<sup>a</sup>, Abdel-Ghani Boudjahem<sup>a</sup> & Abdelhamid Soltani<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nanomaterials Chemistry Group, University of Guelma, Guelma, Algeria

Accepted author version posted online: 13 Nov 2013. Published online: 09 Dec 2013.



[Click for updates](#)

To cite this article: Wissam Bouderbala, Abdel-Ghani Boudjahem & Abdelhamid Soltani (2014) Geometries, stabilities, electronic and magnetic properties of small Pd<sub>n</sub>Ir (n = 1-8) clusters from first-principles calculations, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 112:13, 1789-1798, DOI: [10.1080/00268976.2013.865089](https://doi.org/10.1080/00268976.2013.865089)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2013.865089>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>



## RESEARCH ARTICLE

# Geometries, stabilities, electronic and magnetic properties of small Pd<sub>n</sub>Ir ( $n = 1-8$ ) clusters from first-principles calculations

Wissam Bouderbala, Abdel-Ghani Boudjahem\* and Abdelhamid Soltani

*Nanomaterials Chemistry Group, University of Guelma, Guelma, Algeria*

(Received 21 August 2013; accepted 7 November 2013)

The geometrical structures, relative stabilities, electronic and magnetic properties of small Pd<sub>n</sub>Ir ( $n = 1-8$ ) clusters have been systematically investigated using density functional theory at the B3PW91 level. The optimised geometries show that the lowest-energy structures of Pd<sub>n</sub>Ir clusters prefer a three-dimensional configuration. The relative stability of these clusters was examined by analysis of the binding energies per atom, fragmentation energies, the second-order difference of energies and the HOMO–LUMO energy gaps as a function of cluster size. The obtained results exhibit that the Pd<sub>2</sub>Ir, Pd<sub>3</sub>Ir and Pd<sub>5</sub>Ir clusters are more stable than their neighbouring clusters. The energy gap of the Pd<sub>2</sub>Ir cluster is the largest of all the clusters (2.258 eV). In addition, the charge transfers, vertical ionisation potentials, vertical electron affinities and chemical hardness were calculated and discussed. The magnetism calculations indicate that the total magnetic moment of Pd<sub>n</sub>Ir clusters is mainly localised on the iridium atom for Pd<sub>1-6</sub>Ir clusters. Meanwhile, the 5d orbital plays the key role in the magnetic moment of the iridium atom.

**Keywords:** density functional theory; Pd<sub>n</sub>Ir clusters; geometrical structures; electronic and magnetic properties

## 1. Introduction

Metal clusters research has recently become the focus of intensive work due to their unusual properties as compared to the individual atoms or bulk metal [1–4]. Therefore, these clusters are used as advanced materials for electronic, optic, magnetic, heterogeneous catalysis and nanotechnology [5–11].

In recent years, a great number of experimental and theoretical works about pure and doped transition metal clusters were performed [10–24]. The transition metal clusters doped with other metal can strongly change the chemical and physical properties of the host clusters [12,13]. For example, the doped-nanocatalysts-enhanced reactivity and selectivity are often gained [14,15]. The theoretical investigations performed on impurity-doped metal clusters also show that the impurity atoms can significantly change the geometric, electronic and magnetic properties of the host clusters [16,17]. In general, the impurity doped metal clusters often exhibit more favourable physical and chemical properties than the host pure metals.

Palladium clusters are significant catalysts for many chemical reactions, particularly in the reaction of hydrogenation and dehydrogenation [18,19]. They exhibited good hydrogen reservoir as other transition metal materials, capable of adsorbing and storing large amounts of hydrogen [20–22]. For example, small palladium clusters supported on silica display a higher catalytic activity and better selectivity in benzene hydrogenation [19]. The amount of

hydrogen per Pd atom stored in these clusters depends on the clusters' size: it sharply decreases when the palladium clusters' size increases. In addition, recent observation of ferromagnetism in palladium clusters suggests a large use of these clusters in magnetic storage materials [23,24]. Besides, extensive theoretical studies have focused on small palladium clusters over the last decade. Kalita *et al.* [25] investigated stability and electronic properties of small Pd<sub>n</sub> ( $n = 1-7$ ) clusters and found that the binding energy of these clusters increases with the number of atoms in the cluster and predicted Pd<sub>4</sub> as a magic-number cluster. Luo *et al.* [26] studied the electronic and magnetic properties of Pd<sub>n</sub> ( $n = 2-15$ ) clusters by using first-principles density functional theory (DFT). The results obtained by them show that the calculated ionisation potential values decreased rapidly with cluster size from  $n = 2-5$  and then become steady for  $n = 6$ , while electron affinities of these clusters were found to increase with cluster size. Moreover, they observed that the magnetic moments are strongly influenced by the size and the shape of the clusters.

By doping palladium clusters with impurity atoms, one can generate novel chemical and physical properties of Pd clusters. A large number of studies performed on the doped nanopalladium catalysts indicate that these catalysts present better chemical reactivity than pure metal catalysts [14,27]. Recently, the doped palladium clusters have been a subject of many theoretical studies [28–32]. Su *et al.* [28] studied structural, electronic and magnetic properties of the

\*Corresponding author. Email: Boudjahem@yahoo.fr, boudjahem.abdelghani@univ-guelma.dz

singly- and doubly-doped clusters,  $\text{Pd}_{n-1}\text{Y}$  ( $n = 2-9$ ) and  $\text{Pd}_{n-2}\text{Y}_2$  ( $n = 3-9$ ). The obtained results show that the Y atoms of the singly- and doubly-doped clusters prefer to occupy the sites with the largest coordination number. Moreover, the  $\text{Pd}_{n-1}\text{Y}$  ( $n = 2-9$ ) clusters have the total magnetic moments of about  $1 \mu_{\text{B}}$  and the  $\text{Pd}_{n-2}\text{Y}_2$  ( $n = 3-9$ ) clusters are nonmagnetic except the metastable state of the  $\text{PdY}_2$  cluster. Kilimis *et al.* [29] investigated the geometries and electronic properties of  $\text{Pd}_n\text{Ag}_m$  ( $n + m = 2-5$ ) clusters based on DFT calculations. Their results indicated that the  $\text{Pd}_2\text{Ag}_2$  cluster is the most stable. Moreover, the calculated results also show that palladium always promotes a considerable amount of charge to its unoccupied 5s orbital in order to strengthen bonding. Sulphur-doped palladium clusters,  $\text{Pd}_n\text{S}$  ( $n = 2-10$ ), were studied by Qiu *et al.* [30] who found that the doping of S atom within  $\text{Pd}_n$  clusters improves the chemical activities of host clusters. This is ascribed to the transfer of charge from Pd atoms to S atom. Efremenko *et al.* [31] reported that the bimetallic clusters  $\text{Pd}_n\text{Cu}_m$  ( $n + m \leq 6$ ) are more stable than the monometallic clusters. Very recently, Ma *et al.* [32] have investigated the stabilities and magnetic properties of  $\text{FePd}_n$  ( $n = 2-14$ ) clusters, and interactions with small molecules ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$ ). The obtained results exhibit that the magnetic moments of  $\text{Pd}_n$  clusters were enhanced by the doping of Fe atom and reduced with chemisorption of molecules.

In the present research, the geometrical structure, stabilities, electronic and magnetic properties of small  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  ( $n = 1-8$ ) clusters are systematically investigated using DFT. The fragmentation energy, second-order difference of energy, binding energy per atom, HOMO-LUMO gaps, vertical ionisation potential (VIP), vertical electron affinity (VEA) and chemical hardness ( $\eta$ ) were calculated and

analysed. This paper is organised as follows. In Section 2, we describe the computational method used in this work. Results and discussion of the geometries, relative stabilities, electronic and magnetic properties of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  ( $n = 1-8$ ) clusters will be presented in Section 3. Finally, conclusions are given in Section 4.

## 2. Computational details

All calculations were performed with the Gaussian03 program [33]. In order to check the validity of the computational method for the prediction of the structural and physical properties of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters, we have compared the different forms of exchange-correlation functionals using the valence basis set CEP-121G with the experimental data for the small clusters  $\text{Pd}_2$  and  $\text{Ir}_2$ . The calculated bond lengths, vibrational frequencies and binding energies together with available experimental data were reported in Table 1. A comparison with the experimental results exhibits that B3PW91 is the most optimal method. This method is based on the hybrid exchange-correlation functional composed of the Becke's three-parameter hybrid exchange functional (B3) and the correlation functional of Perdew and Wang (PW91) [34,35]. In addition, B3PW91 method was successfully used in the study of the stabilities and physical properties of  $\text{Au}_n\text{Pd}$  ( $n = 1-9$ ),  $\text{Nb}_n\text{Al}^-$  ( $n = 2-10$ ) and  $\text{FeS}_n^\mu$  ( $n = 1-7$  and  $\mu = 0, -1$ ) clusters [36-38]. The basis set CEP-121G which uses effective core potential basis functions with effective core potential (ECP) triple-split type basis set was used for both Pd and Ir atoms. This basis set is widely used to investigate the equilibrium structures and the spectroscopic properties of systems with heavy elements [39-41].

Table 1. The calculated bond length ( $R$ ), vibrational frequencies ( $\omega$ ) and binding energy ( $E_b$ ) for  $\text{Ir}_2$  and  $\text{Pd}_2$  dimer in different DFT methods with CEP-12G basis set.

Methods	$\text{Ir}_2$			$\text{Pd}_2$		
	$E_b$ (eV/atom)	$R$ (Å)	$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_b$ (eV/atom)	$R$ (Å)	$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
B3LYP	1.47	2.29	268.9	0.39	2.53	197.7
B3PW91	1.33	2.36	251.0	0.38	2.51	203.6
BLYP	1.97	2.29	262.7	0.58	2.55	192.1
BP86	2.07	2.27	274.7	0.62	2.51	200.5
BPBE	1.99	2.27	276.0	0.57	2.51	198.8
BPW91	1.98	2.27	274.5	0.57	2.52	198.2
MPWP86	2.88	2.27	282.7	0.66	2.51	201.4
PBEPBE	2.10	2.27	274.9	0.62	2.52	200.5
PBE1PBE	1.10	2.27	296.9	0.38	2.51	204.7
PW91P86	2.55	2.27	275.2	0.70	2.51	202.9
SVWN	3.28	2.24	292.5	0.82	2.48	228.7
Exp.	-	2.35 <sup>*a</sup>	280 <sup>*a</sup>	0.366 <sup>b</sup> , 0.515 <sup>c</sup>	2.480 <sup>d</sup>	210 ± 10 <sup>c</sup>

Notes: \*Values are obtained indirectly from a fit of force constant with dissociation energy (Badger's rule).

<sup>a</sup>Ref. [43].

<sup>b</sup>Ref. [47].

<sup>c</sup>Ref. [48].

<sup>d</sup>Ref. [46].

The reliability of the current computational method has been tested by comparative calculations on Pd<sub>2</sub> and Ir<sub>2</sub> dimer. The lowest energy state of Ir<sub>2</sub> dimer was found to have  $M = 5$  with bond length of 2.359 Å and vibrational frequency of 251 cm<sup>-1</sup> (see Table 1), which are in good agreement with the experimental data (2.36 Å and 280 cm<sup>-1</sup>) [42]. The binding energy of the lowest-energy Ir<sub>2</sub> dimer is 1.33 eV/atom. To our knowledge, there is no experimental binding energy for the Ir<sub>2</sub> dimer to compare our theoretical result. Han *et al.* [43] predicted a bond length of 2.216 Å using B3LYP/LANL2DZ level. The ground state of Pd<sub>2</sub> dimer is predicted to be triplet with a bond length of 2.510 Å, vibrational frequency of 204 cm<sup>-1</sup> and binding energy of 0.381 eV/atom. Our theoretical results are not only in good agreement with the experiment [44–46], but also better than the previous theoretical results. Qiu *et al.* [30] predicted a bond length and binding energy of 2.726 Å and 0.438 eV/atom, respectively, using PBE method and a double-numeric polarised (DNP) basis set. Kilimis *et al.*

[29] reported a bond length of 2.515 Å, and binding energy of 0.682 eV/atom, using BPW91/LANL2DZ level. Recently, Su *et al.* [28] reported 2.55 Å as bond length and 0.464 eV/atom as binding energy, using PW method and DNP basis set.

To determine the lowest-energy structure of Pd<sub>n</sub>Ir clusters, we have tested different initial geometries, linear, bidimensional and three-dimensional (3D) structures at various possible spin multiplicities. In addition, harmonic vibrational frequencies calculations were conducted to confirm that the optimised structures correspond to a local minimum.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Geometrical structures

The lowest energy structures and some low-lying isomers of Pd<sub>n</sub>Ir ( $n = 1-8$ ) clusters are shown in Figures 1 and 2. Besides, the detailed information for their structural

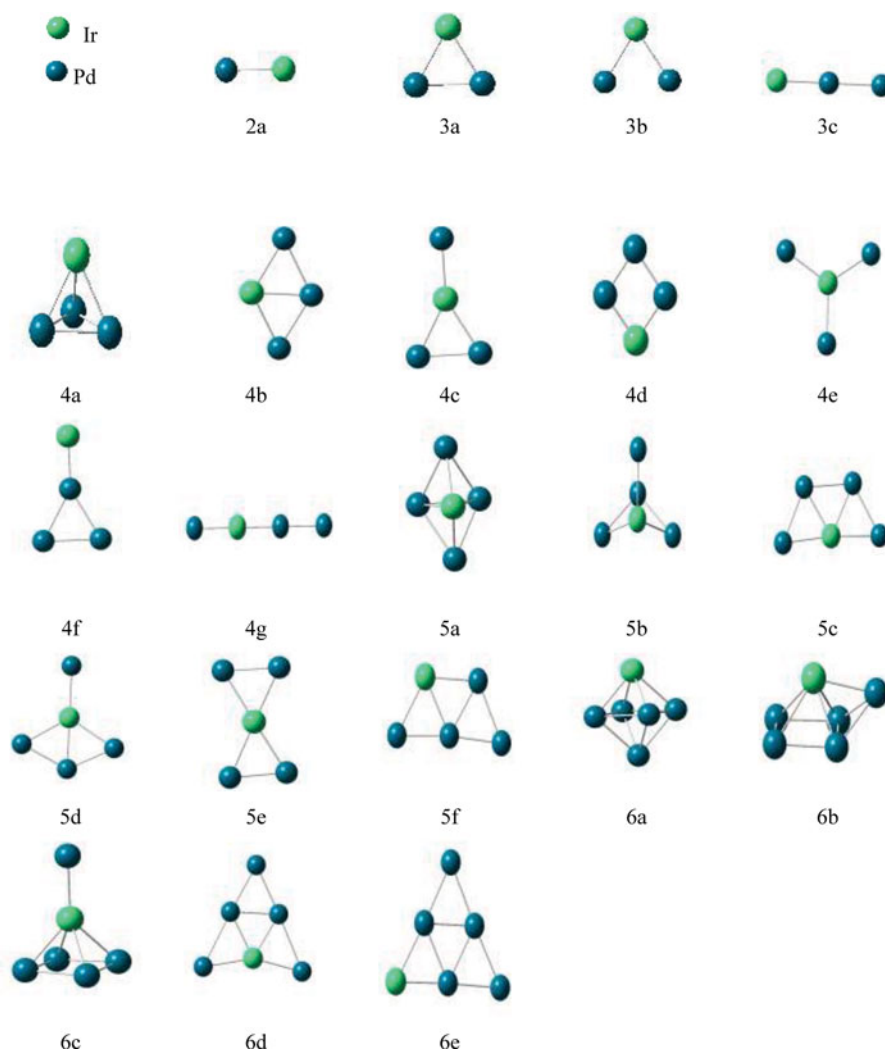


Figure 1. Lowest energy structures and low-lying isomers for Pd<sub>n</sub>Ir ( $n = 2-6$ ) clusters. (na) The lowest energy structures. (nb–nf) Few low-lying isomers. The blue and green balls represent the Pd and Ir atoms, respectively.

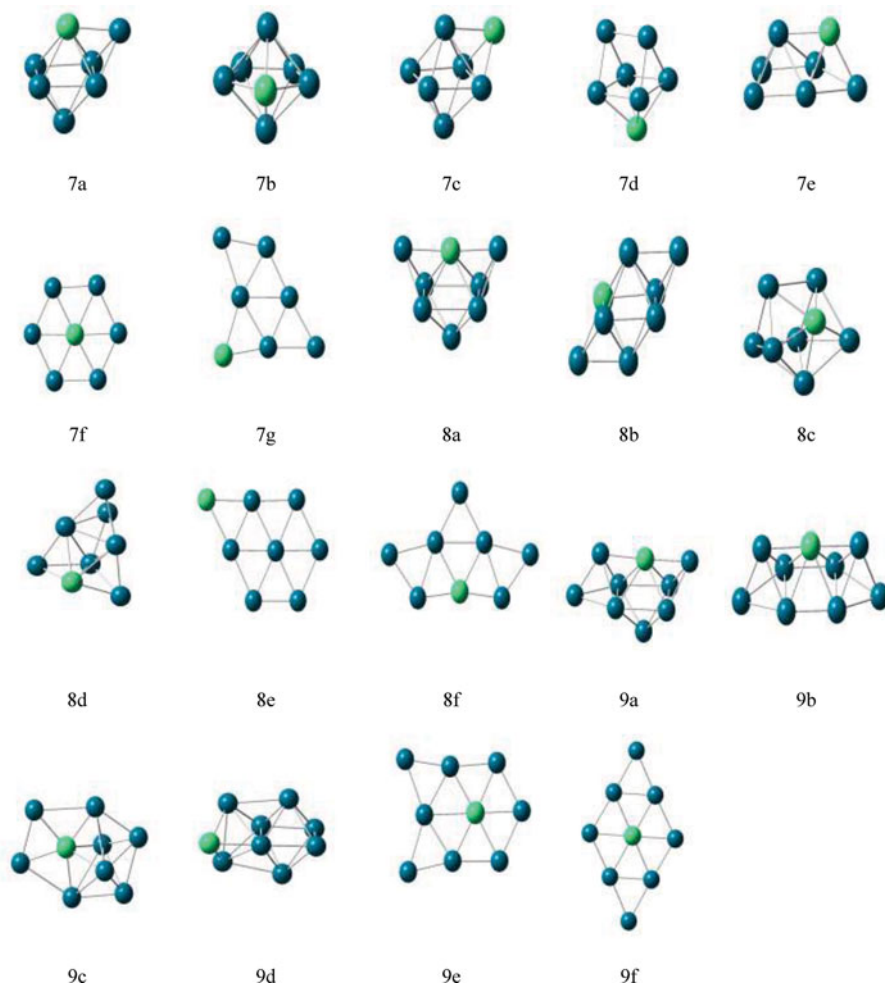


Figure 2. Lowest energy structures and low-lying isomers for  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  ( $n = 7-9$ ) clusters. (na) The lowest energy structures. (nb–ng) Few low-lying isomers.

characteristics (multiplicity, symmetry, relative energy and binding energy per atom) is given in Table 2. As can be seen from Figures 1 and 2, the most stable structures of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters favour 3D configuration.

The calculated results for  $\text{PdIr}$  cluster (2a) show that the quartet spin state is lower in energy than the doublet and sextet spin states by 0.47 and 1.51 eV, respectively. Accordingly, the quartet  $\text{PdIr}$  dimer with electronic state  $^4\Sigma$  is the lowest-energy structure. The Pd–Ir bond length (2.416 Å) in  $\text{PdIr}$  cluster is shorter than the Pd–Pd bond length (2.51 Å) in  $\text{Pd}_2$  cluster and longer than the Ir–Ir bond length (2.36 Å) in  $\text{Ir}_2$  cluster, indicating that the Pd–Ir bond in  $\text{PdIr}$  cluster is weaker than the Pd–Pd bond in  $\text{Pd}_2$  cluster and stronger than the Ir–Ir bond in  $\text{Ir}_2$  cluster. The binding energy per atom of the ground state is 0.86 eV/atom.

For  $\text{Pd}_2\text{Ir}$  cluster, the lowest-energy structure is an isosceles triangle (3a) with  $C_{2v}$  symmetry and quartet state ( $^4B_2$ ), which has two Pd–Ir bonds of 2.501 Å and one Pd–Pd bond of 2.701 Å, respectively. An angular structure ( $C_{2v}$ )

with an apex angle of  $75.8^\circ$  (3b) is found as a metastable structure. This structure is energetically higher than the ground state structure by 0.64 eV. The linear structure (3c) in quartet spin state with  $D_{\infty h}$  symmetry is also obtained in our calculations. This geometry (3c) is higher in energy than 3a by 0.79 eV.

The most stable configuration of  $\text{Pd}_3\text{Ir}$  cluster is a distorted tetrahedron structure (4a) with  $C_s$  symmetry which corresponds to the  $^4A'$  state. This structure has a binding energy per atom of 1.49 eV/atom. The next stable isomer (4b) is a rhombus structure with  $C_{2v}$  symmetry. This isomer is energetically higher than the lowest-energy structure by 0.55 eV. Isomer 4d, which is similar to the structure 4b, is higher in energy than isomer 4b by 0.62 eV. The other three planar structures (Y-shaped structure), 4c, 4e and 4f, have weaker stability than 4b as their energies are higher than that of the 4b isomer by 0.57, 0.79 and 1.80 eV, respectively. The isomer 4g is a linear structure with  $C_{\infty h}$  symmetry and its energy is 2.64 eV higher than that of the lowest-energy structure 4a.

Table 2. Spin multiplicity ( $M$ ), symmetries (Sym), relative energies ( $\Delta E$ ), binding energies per atom ( $E_b$ ) and bond lengths ( $R_{\text{Pd-Pd}}$ ,  $R_{\text{Pd-Ir}}$ ) of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters.  $R_{\text{Pd-Pd}}$  and  $R_{\text{Pd-Ir}}$  denoted the shortest Pd-Pd and Pd-Ir bond lengths, respectively.

Cluster	Isomer	$M$	Sym	$\Delta E$ (eV)	$E_b$ (eV/atom)	$R_{\text{Pd-Pd}}$ (Å)	$R_{\text{Pd-Ir}}$ (Å)
Pd-Ir	2a	4	$C_{\infty v}$	0.00	0.86 (0.38)*	-	2.416
Pd <sub>2</sub> -Ir	3a	4	$C_{2v}$	0.00	1.25 (0.76)	2.704	2.501
	3b	4	$C_{2v}$	0.64	1.04	2.483	2.483
	3c	4	$D_{\infty h}$	0.79	0.99	2.490	2.490
Pd <sub>3</sub> -Ir	4a	4	$C_s$	0.00	1.49 (0.90)	2.708	2.529
	4b	4	$C_{2v}$	0.55	1.35	2.723	2.527
	4c	4	$C_{2v}$	1.12	1.21	2.767	2.515
	4d	2	$C_{2v}$	1.17	1.19	2.549	2.475
	4e	4	$C_s$	1.34	1.15	2.468	2.464
	4f	4	$C_{2v}$	2.35	0.90	2.428	2.613
	4g	2	$C_{\infty v}$	2.64	0.83	2.451	2.532
Pd <sub>4</sub> -Ir	5a	4	$C_{2v}$	0.00	1.57 (1.27)	2.712	2.566
	5b	2	$C_s$	0.74	1.42	2.597	2.494
	5c	2	$C_{2v}$	1.41	1.29	2.731	2.540
	5d	2	$C_{2v}$	1.66	1.24	2.728	2.517
	5e	2	$D_{2h}$	1.76	1.22	2.697	2.537
	5f	2	$C_s$	1.78	1.21	2.548	2.491
	5g	2	$C_s$	2.04	1.16	2.581	2.585
Pd <sub>5</sub> -Ir	6a	4	$C_{2v}$	0.00	1.64 (1.37)	2.724	2.573
	6b	4	$C_s$	0.32	1.59	2.682	2.560
	6c	4	$C_{2v}$	0.83	1.50	2.724	2.493
	6d	4	$C_s$	1.03	1.26	2.677	2.486
	6e	4	$C_{2v}$	2.61	1.21	2.599	2.507
Pd <sub>6</sub> -Ir	7a	4	$C_s$	0.00	1.65 (1.35)	2.719	2.567
	7b	4	$C_{2v}$	0.29	1.62	2.663	2.566
	7c	4	$C_s$	0.34	1.60	2.624	2.525
	7d	4	$C_{2v}$	0.78	1.54	2.605	2.555
	7e	4	$C_1$	0.84	1.53	2.605	2.555
	7f	4	$C_{2v}$	1.86	1.40	2.671	2.653
	7g	4	$C_s$	3.07	1.22	2.482	2.467
Pd <sub>7</sub> -Ir	8a	6	$C_{2v}$	0.00	1.70 (1.44)	2.709	2.567
	8b	6	$C_s$	0.12	1.68	2.578	2.744
	8c	4	$C_s$	0.24	1.67	2.562	2.556
	8d	6	$C_s$	0.50	1.64	2.562	2.537
	8e	4	$C_{2v}$	3.21	1.30	2.582	2.516
	8f	4	$C_{2v}$	3.23	1.29	2.550	2.501
Pd <sub>8</sub> -Ir	9a	6	$C_s$	0.00	1.75 (1.50)	2.550	2.670
	9b	6	$C_{2v}$	0.51	1.69	2.644	2.530
	9c	6	$C_2$	0.71	1.67	2.490	2.619
	9d	6	$C_s$	0.88	1.65	2.587	2.558
	9e	4	$C_{2v}$	3.09	1.40	2.614	2.592
	9f	2	$D_{2h}$	3.70	1.33	2.599	2.552

Note: \*The binding energies per atom of pure  $\text{Pd}_{n+1}$  clusters in their lowest-energy states.

For  $\text{Pd}_4\text{Ir}$  cluster, the lowest-energy structure is a distorted triangular bipyramid (5a) with the Ir atom at the middle plane. The corresponding symmetry and electronic state are  $C_{2v}$  and  $^4A$ , respectively. The binding energy per atom of this state is 1.54 eV/atom. The next stable isomer 5b is a 3D structure with  $C_s$  symmetry and its energy is 0.74 eV higher than the most stable structure. A planar trapezoidal structure (5c) with the Ir atom centred in the middle of bottom lateral is obtained as metastable structure. Its corresponding symmetry is  $C_{2v}$ . This structure is higher in energy than the lowest-energy structure 5a by 1.41 eV.

Both of the 5d and 5e isomers have a planar structure with  $C_{2v}$  and  $D_{2h}$  symmetries, respectively, but the former is 0.10 eV lower in energy than the latter. The geometry of the 5f isomer is similar to the 5c isomer, but the energy of 5f is higher by 0.37 eV than that of the 5c.

The lowest-energy structure of  $\text{Pd}_5\text{Ir}$  cluster is a distorted octahedron structure ( $C_{2v}$  symmetry) with Ir atom at the apex (6a). The corresponding electronic state is  $^4A_2$ . The isomer 6b is a pentagonal pyramid structure ( $C_s$  symmetry) with the Ir atom occupying apex position. Another 3D structure, isomer 6c, with  $C_{2v}$  symmetry is also

optimised as a metastable structure. This isomer is about 0.51 eV higher in energy than 6b. The isomer 6d is a planar triangular structure ( $C_S$  symmetry) with Ir atom on the bottom angle site. Isomer 6e is similar to isomer 6d, with Ir atom on the apex angle site. The isomers 6d and 6e are 0.32 eV and 0.83 eV higher in energy than 6a, respectively.

For  $Pd_6Ir$  cluster, seven different geometries were optimised. The most stable structure is a capped octahedron form ( $C_S$  symmetry) with Ir atom at the vertex (7a). Its corresponding electronic state is  $^4A'$ . The optimised structure of the isomer 7c is similar to that of the most stable structure (7a) except in the position of the Ir atom. This structure is about 0.34 eV less stable relative to structure 7a. The structure 7b can be viewed as a distorted pentagonal bipyramid configuration, which is 0.29 eV higher than structure 7a. The two isomers (7d,7e) also have a 3D configuration. Although the geometries of 7d and 7e are highly different, their energies are almost degenerate by 0.06 eV. The isomer 7f is a hexagon configuration with the Ir atom occupying the centre of the ring, which is 1.86 eV higher in energy than the isomer 7a. A second planar structure 7g with  $C_S$  symmetry was also found in our optimisations, however, it is higher in energy than that of the lowest-energy structure 7a by 3.07 eV. The values of binding energy per atom for these isomers of  $Pd_7Ir$  lie in the range 1.65–1.22 eV/atom.

For  $Pd_7Ir$  cluster, the most stable structure is a bicapped octahedron structure ( $C_{2V}$  symmetry) with Ir atom at the vertex position of the octahedron, while two capped atoms are located at the both sides of the iridium atom (8a). This geometry can be obtained by adding one Pd atom to the ground-state configuration 7a. The binding energy per atom of this structure is 1.70 eV/atom, which is higher than that for the similar structures (8b–g). The second lowest-energy structure 8b is still a bicapped octahedron structure with  $C_S$  symmetry. It is found to be 0.12 eV higher in energy than the most stable structure 8a. The other 3D isomers 8c and 8d have weaker stability than 8a as their energies are higher than that of the 8a isomer by 0.24 and 0.50 eV, respectively. In addition, to the 3D geometry, two planar structures (8e, 8f) with high symmetry ( $C_{2V}$  symmetry) are also optimised. The isomer 8e is a capped hexagon structure with the Ir atom at the outmost position and its energy is only 0.02 eV higher than that of the isomer 8f.

In the case of  $Pd_8Ir$  cluster, the most stable structure is a bicapped pentagonal bipyramide structure (9a) with the  $^6A''$  state and  $C_S$  symmetry. The second optimised isomer, 9b, which has  $C_{2V}$  symmetry, adopts a cage-like structure with Pd atom on the near surface site. Its energy is 0.51 eV higher than that of the lowest-energy structure. The two low-lying isomers, 9c and 9d, are also 3D structures, the geometric symmetries of which are  $C_2$  and  $C_S$ , respectively, and the corresponding relative energies are 0.71 and 0.88 eV. The two planar structures, 9e and 9f, can be obtained by adding two Pd atoms to the isomer 7f. Both of these structures are highly symmetrical, and their optimised energies are also

much higher than the ground-state structure. The binding energy values for the isomers of  $Pd_8Ir$  are in a range of 1.75–1.33 eV/atom.

### 3.2. Relative stabilities

In order to determine the relative stability of the ground-state  $Pd_nIr$  ( $n = 1-8$ ) clusters, the binding energies per atom ( $E_b$ ), fragmentation energies ( $\Delta E$ ) and the second-order differences of energies ( $\Delta^2 E$ ) of different cluster sizes were calculated and analysed.

In this present work, the binding energy per atom ( $E_b$ ), fragmentation energy ( $\Delta E$ ) and the second-order difference of the total energy ( $\Delta^2 E$ ) for the  $Pd_nIr$  clusters are estimated as follows:

$$\begin{aligned} E_b(Pd_nIr) &= [n E(Pd) + E(Ir) - E(Pd_nIr)] / (n + 1), \\ \Delta^2 E(Pd_nIr) &= E(Pd_{n+1}Ir) + E(Pd_{n-1}Ir) + 2E(Pd_nIr), \\ \Delta E(Pd_nIr) &= E(Pd_{n-1}Ir) + E(Pd) - E(Pd_nIr), \end{aligned}$$

where  $E(Pd_nIr)$ ,  $E(Pd_{n+1}Ir)$  and  $E(Pd_{n-1}Ir)$  represent the total energies of the ground-state structure of the  $Pd_nIr$ ,  $Pd_{n+1}Ir$  and  $Pd_{n-1}Ir$  clusters, respectively.  $E(Pd)$  and  $E(Ir)$  represent the total energies of the Pd and Ir atoms, respectively.

The calculated binding energy per atom, fragmentation energy and the second-order difference of energies are plotted in Figures 3 and 4.

As seen from Figure 3, the binding energy per atom of the  $Pd_nIr$  clusters increases monotonically with the increasing cluster size, implying that these clusters can continuously gain energy during the growth process and the clusters become increasingly stabilised. Smaller binding energy per atom was observed for the  $PdIr$  cluster (0.86 eV/atom).

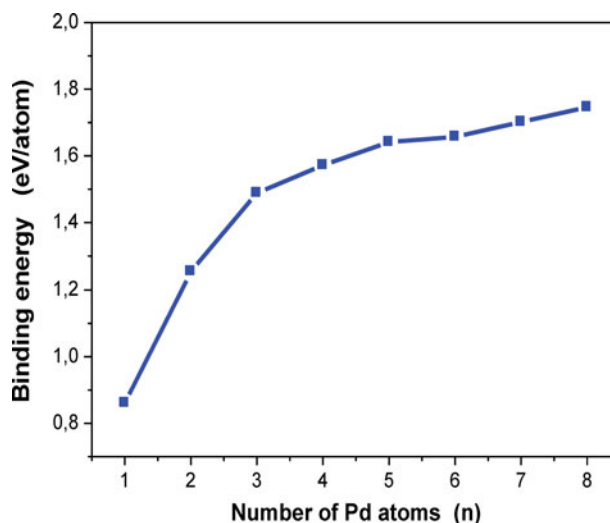


Figure 3. Size dependence of binding energy per atom of the lowest-energy  $Pd_nIr$  clusters.

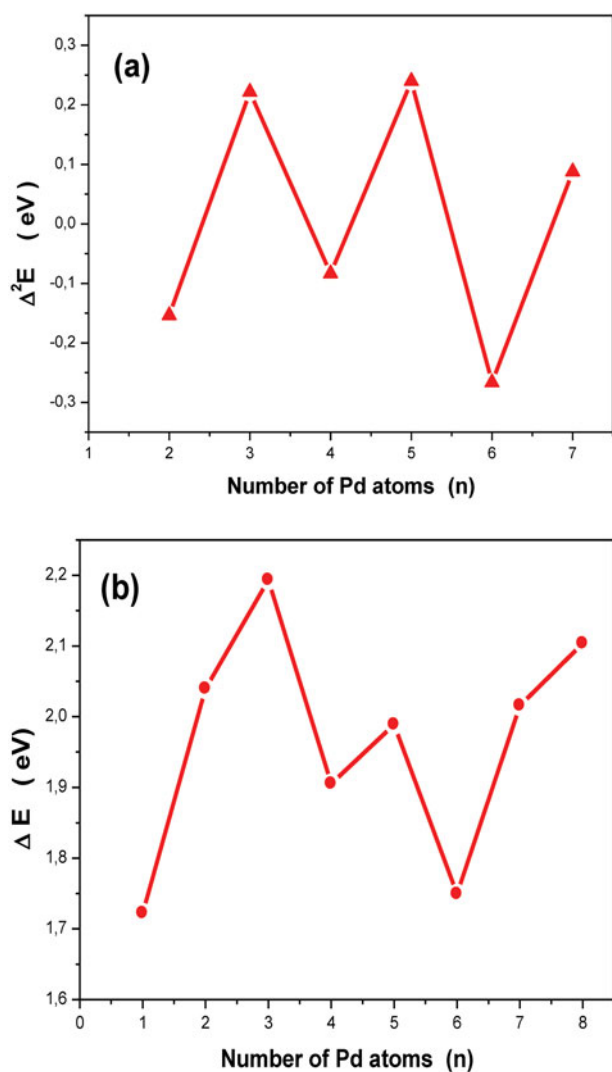


Figure 4. The second-order difference of energies  $\Delta^2 E$  (a), the fragmentation energies  $\Delta E$  (b) of the lowest energy  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters.

In addition, the obtained results show that the binding energy per atom of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  ( $n = 1-8$ ) clusters is larger than that of pure  $\text{Pd}_{n+1}$  clusters (see Table 2), it indicates that the Ir atom doping significantly enhances the stabilities of host  $\text{Pd}_{n+1}$  clusters. In other words, the chemical reactivity of the  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters can be improved after doping iridium atom. The similar results have been found for  $\text{Pd}_n\text{S}$  ( $n = 1-9$ ) and  $\text{FePd}_n$  ( $n = 2-14$ ) clusters [30,32].

The calculated second-order energy difference as a function of the cluster size is reported in Figure 4(a). It is clear from this figure that the values of  $\Delta^2 E$  exhibit a remarkable odd-even oscillation as the cluster size increases, which implies that the clusters with odd numbers of palladium atoms have higher  $\Delta^2 E$  values than neighbour cluster with even numbers of palladium atoms. Two peaks are found at  $n = 3$  and  $5$ , which indicates that the

Table 3. The HOMO–LUMO gaps, vertical ionisation potential (VIP), vertical electronic affinity (VEA) and chemical hardness ( $\eta$ ) of the ground-state  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters.

Cluster	Gap (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	$\eta$ (eV)
$\text{PdIr}$	2.228	8.221	1.396	3.412
$\text{Pd}_2\text{Ir}$	2.258	8.989	1.249	3.870
$\text{Pd}_3\text{Ir}$	2.119	8.482	1.191	3.645
$\text{Pd}_4\text{Ir}$	1.916	7.337	0.931	3.203
$\text{Pd}_5\text{Ir}$	1.723	6.584	1.338	2.623
$\text{Pd}_6\text{Ir}$	1.321	6.673	1.635	2.519
$\text{Pd}_7\text{Ir}$	1.342	6.318	1.994	2.162
$\text{Pd}_8\text{Ir}$	1.301	6.803	2.241	2.280

$\text{Pd}_3\text{Ir}$  and  $\text{Pd}_5\text{Ir}$  clusters are relatively more stable than their neighbouring clusters.

The relative stability of the most stable  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters can also be studied by examining the fragmentation energy ( $\Delta E$ ). The variation of fragmentation energies of these clusters with cluster size is shown in Figure 4(b). The remarkable peaks appear at  $\text{Pd}_3\text{Ir}$  and  $\text{Pd}_5\text{Ir}$  clusters, showing that these clusters have stronger relative stabilities than others, which is in agreement with the above analysis basis on the second-order difference of energy. The calculated fragmentation energies of  $\text{Pd}_3\text{Ir}$  and  $\text{Pd}_5\text{Ir}$  clusters are 2.19 and 1.99 eV, respectively.

### 3.3. HOMO–LUMO gap

The HOMO–LUMO gap (highest occupied–lowest unoccupied molecular orbital gap) is an important parameter that characterises the chemical stability of the nanoclusters. In general, a large value of the HOMO–LUMO energy gap is related to an enhanced chemical stability, while a small one corresponds to a high chemical reactivity. The calculated HOMO–LUMO energy gaps for the most stable  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters are reported in Table 3 and the HOMO–LUMO energy gaps of these clusters against the cluster size are plotted in Figure 5. As seen from Figure 5, the local peak is found at  $n = 2$ , indicating that the  $\text{Pd}_2\text{Ir}$  cluster is more stable and has lower chemical reactivity than other clusters. Moreover, the values of HOMO–LUMO energy gap of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters range from 1.301 to 2.258 eV, implying that these clusters are of semiconducting feature.

### 3.4. Ionisation potential, electron affinity and chemical hardness

Chemical hardness ( $\eta$ ) is an electronic quantity that characterises the relative stability of clusters. This coefficient was calculated on the basis of the principle of maximum hardness proposed by Pearson [47]. The chemical hardness is defined as follows:

$$\eta = 1/2 (\text{VIP} - \text{VEA}),$$

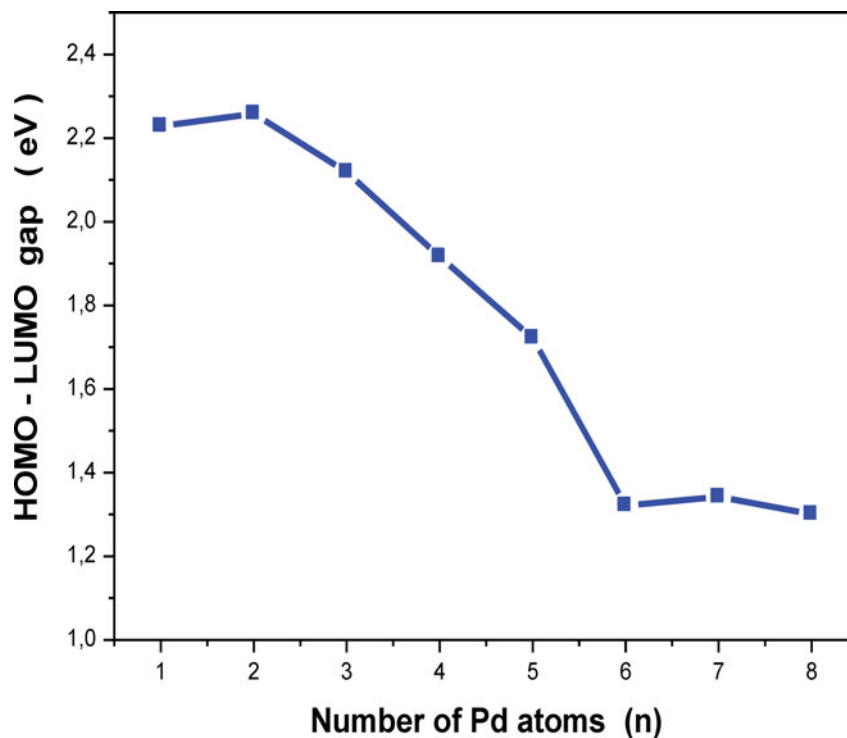


Figure 5. Size dependence of HOMO–LUMO energy gaps of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters.

where VIP is the vertical ionisation potential and VEA is vertical electron affinity.

The calculated VIP, VEA and  $\eta$  of the  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters are summarised in Table 3 and plotted in Figures 6 and 7. As can be seen from Figure 6, the VIP increases rapidly until  $n = 2$ , then drastically decreases as the cluster size increases ( $n = 3$ –5) and then shows an odd–even pattern with cluster size ( $n = 5$ –8). The local peak appears at  $n = 2$ , implying that the  $\text{Pd}_2\text{Ir}$  cluster is more stable than other clusters. The VIP value of this cluster is 8.99 eV. This

obtained result is in good accord with HOMO–LUMO gap result.

The VEA of the most stable structures of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters are also calculated. The values are reported in Table 3. As can be seen from Table 3, the VEA values are much lower than the VIP values, indicating that the  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters can easily accept electrons. Higher VEA was observed for the  $\text{Pd}_8\text{Ir}$  cluster (2.241 eV).

The size dependence of the chemical hardness ( $\eta$ ) for the most stable  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters is shown in Figure 6. In

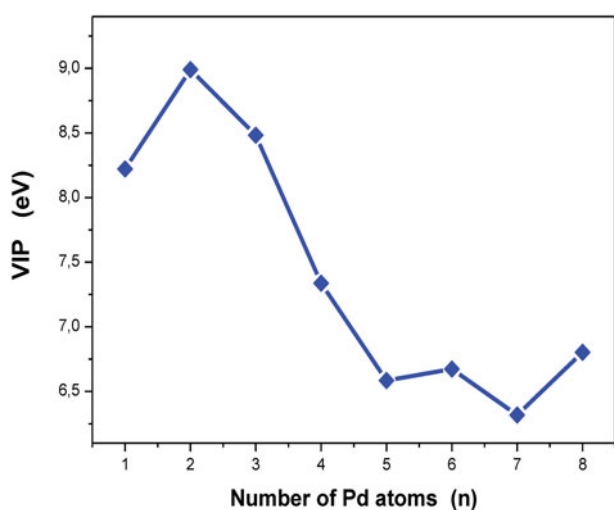


Figure 6. Size dependence of VIPs of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters.

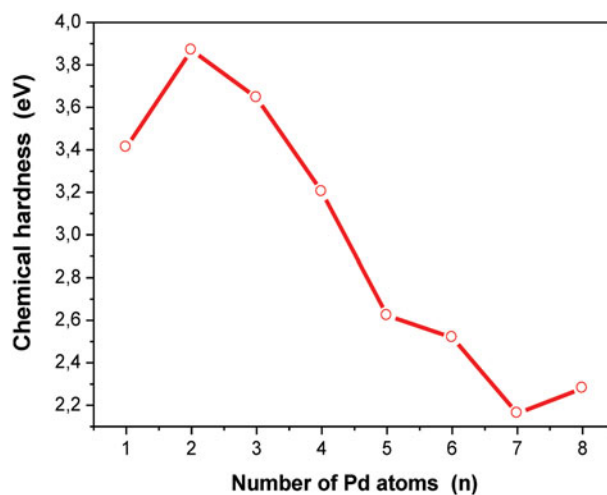


Figure 7. Size dependence of chemical hardness of  $\text{Pd}_n\text{Ir}$  clusters.



Table 4. Natural charges populations of the ground state Pd<sub>n</sub>Ir clusters.

Cluster	Ir	Pd-1	Pd-2	Pd-3	Pd-4	Pd-5	Pd-6	Pd-7	Pd-8
PdIr	-0.154	0.154							
Pd <sub>2</sub> Ir	-0.124	0.062	0.062						
Pd <sub>3</sub> Ir	-0.134	0.038	0.048	0.048					
Pd <sub>4</sub> Ir	-0.166	0.004	0.004	0.079	0.079				
Pd <sub>5</sub> Ir	-0.127	0.047	0.047	0.047	0.047	-0.061			
Pd <sub>6</sub> Ir	-0.115	0.047	0.042	-0.066	0.042	0.047	0.003		
Pd <sub>7</sub> Ir	-0.068	0.005	0.005	0.005	0.005	0.074	-0.013	-0.013	
Pd <sub>8</sub> Ir	-0.116	0.007	0.033	-0.033	0.072	0.147	0.006	0.0	-0.116

Table 5. The total magnetic moment of Pd<sub>n</sub>Ir clusters ( $\mu_T$ ), local magnetic moment of Ir atom ( $\mu_{Ir}$ ), the charge and magnetic moment of the 5d, 6s and 6p states of the Ir atom in the Pd<sub>n</sub>Ir clusters.

Cluster	$\mu_T$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{Ir}$ ( $\mu_B$ )	Ir-5d		Ir-6s		Ir-6p	
			Q (e)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	Q (e)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	Q (e)	$\mu$ ( $\mu_B$ )
PdIr	3.0	2.55	7.52	2.45	1.62	0.10	0.01	0.0
Pd <sub>2</sub> Ir	3.0	2.37	7.75	2.21	1.34	0.14	0.03	-0.01
Pd <sub>3</sub> Ir	3.0	2.08	7.96	2.00	1.12	0.10	0.05	-0.01
Pd <sub>4</sub> Ir	3.0	1.92	8.06	1.88	1.02	0.08	0.08	-0.01
Pd <sub>5</sub> Ir	3.0	1.84	8.15	1.78	0.90	0.06	0.08	-0.01
Pd <sub>6</sub> Ir	3.0	2.05	8.01	1.94	0.99	0.08	0.10	-0.02
Pd <sub>7</sub> Ir	5.0	2.02	7.90	2.02	1.02	0.05	0.12	-0.01
Pd <sub>8</sub> Ir	5.0	1.97	7.93	1.97	1.03	0.04	0.13	-0.01

clusters sciences, a large value of the chemical hardness indicates that the cluster is less reactive [48]. As seen from Figure 6, for the Pd<sub>n</sub>Ir clusters, local peak is observed at  $n = 2$ , implying that this cluster is less reactive than their neighbouring clusters. In other words, the Pd<sub>2</sub>Ir cluster is more stable than the other clusters. Smaller chemical hardness is observed for the Pd<sub>7</sub>Ir cluster (2.162 eV).

### 3.5. Charge transfer and magnetic properties

Natural population analysis (NPA) can provide a reasonable explanation of the charge-transfer within the cluster. The natural population analysis results for the lowest-energy Pd<sub>n</sub>Ir clusters were reported in Table 4. As shown in Table 4, the iridium atom possesses negative charges from 0.068 to 0.166 electrons. These indicate that charges always transfer from Pd atoms to Ir atom, implying that Pd atoms act as electron donor in all Pd<sub>n</sub>Ir clusters. The weak charge transfer within the Pd<sub>n</sub>Ir clusters is related to the electronegativity, which is the same for both atoms ( $\chi_{Pd} = \chi_{Ir} = 2.20$ ).

In order to understand the magnetic properties, we have performed the natural bond orbital analysis for the most stable Pd<sub>n</sub>Ir clusters. The charge and magnetic moment on 5d, 6s and 6p states of the iridium atom in the most stable Pd<sub>n</sub>Ir clusters are summarised in Table 5. From this Table, we see that the total magnetic moment is mainly located on the Ir atom for the Pd<sub>1-6</sub> Ir clusters. The magnetic moment on Ir atoms was found to vary from 1.84 to 2.55  $\mu_B$ . Meanwhile, the high magnetic moments were observed for

Pd<sub>7</sub>Ir and Pd<sub>8</sub>Ir clusters (5  $\mu_B$ ). In addition, the 5d orbital plays a very important role in determining the magnetism of the iridium atom. The 6s state contributes little, while the contribution of the 6p state is almost negligible.

For all Pd<sub>n</sub>Ir clusters, iridium atom not only receives some electrons from the Pd atoms, but also transfers 6s state electrons to its own 6p and 5d states. It is found that the 6s state loses 0.38–1.10 electrons; while the 6p state receive 0.01–0.13 electrons and the 5d state receive 0.52–1.15 electrons. At the same time, the magnetic moment of 5d orbital decreases gradually with the increase in charge transfer.

## 4. Conclusions

In the present paper, the geometrical structure, relative stabilities, electronic and magnetic properties of iridium-doped palladium Pd<sub>n</sub>Ir ( $n = 1-8$ ) clusters were systematically investigated by DFT. The geometric optimisations indicate that the most stable isomers of Pd<sub>n</sub>Ir clusters favour 3D structure. Besides, it is found that Ir atom always prefers locating on the surface site of the clusters. The second-order difference of energies, fragmentation energies, the binding energies per atom and the HOMO–LUMO gaps of these clusters were investigated as a function of the cluster size  $n$ . The obtained results show that the Pd<sub>2</sub>Ir, Pd<sub>5</sub>Ir and Pd<sub>7</sub>Ir clusters are more stable than their neighbouring clusters. Higher HOMO–LUMO energy gap was observed for the Pd<sub>2</sub>Ir cluster (2.258 eV). The VIP values of Pd<sub>n</sub>Ir clusters

are much higher than the VEA values, indicating that the Pd<sub>n</sub>Ir clusters can easily accept electrons. The natural population analysis (NPA) results show that the charges always transfer from palladium atoms to iridium atom within Pd<sub>n</sub>Ir clusters. In addition, the charge transfer between Pd and Ir atoms is very little. The results exhibit also that the charge transfer is not only between Pd and Ir atoms but also in internal orbital of Ir atom. The magnetism calculations show that the total magnetic moment is mainly localised on the Ir atom for Pd<sub>1-6</sub>Ir clusters. Higher magnetic moment was observed for the Pd<sub>7</sub>Ir and Pd<sub>8</sub>Ir clusters (5 μ<sub>B</sub>). Furthermore, the magnetic moment on Ir atoms comes mainly from the contribution of the 5d orbital.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge financial support from the government of Algeria (Project E01520110010).

### References

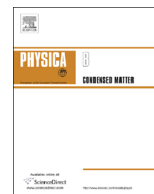
- [1] G. Schmid, Chem. Rev. **92**, 1709 (1992).
- [2] L.N. Lewis, Chem. Rev. **93**, 2693 (1993).
- [3] X.S. Xu, S.Y. Yin, R. Moro, and W.A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **95**, 237209 (2005).
- [4] E.K. Parks, T.D. Klots, and S.J. Riley, J. Chem. Phys. **92**, 3813 (1990).
- [5] T. Yonezawa, K. Imamura, and N. Kimizuka, Langmuir. **17**, 4701 (2001).
- [6] C.D. Dong and X.G. Gong, Phys. Rev. B **78**, 020409 (2008).
- [7] K.R. Gopidas, J.M. Whitesell, and M.A. Fox, Nano Lett. **3**, 1757 (2003).
- [8] T. Teranishi and M. Miyake, Chem. Mater. **10**, 594 (1998).
- [9] J.Y. Zhang, Q. Fang, A.J. Kenyon, and I.W. Boyd, Appl. Surf. Sci. **208-209**, 364 (2003).
- [10] A. Boudjahem, A. Redjel, and T. Mokrane, J. Ind. Eng. Chem. **18**, 303 (2012).
- [11] M. Chettibi, A. Boudjahem, and M. Bettahar, Transition Metal Chem. **36**, 163 (2011).
- [12] Z.J. Wu, Chem. Phys. Lett. **406**, 24 (2005).
- [13] A. Boudjahem, W. Bouderbala, and M. Bettahar, Fuel Process. Technol. **92**, 500 (2011).
- [14] X. Yang, D. Chen, S. Liao, H. Song, Y. Li, Z. Fu, and Y. Su, J. Catal. **291**, 36 (2012).
- [15] Z. Suo, C. Ma, W. Liao, M. Jin, and H. Lv, Fuel Process. Technol. **92**, 1549 (2011).
- [16] S. Shetty, S. Pal, and D.G. Kanhere, J. Chem. Phys. **118**, 7288 (2003).
- [17] T. Baruah, S.A. Blundell, and R.R. Zope, Phys. Rev. A **64**, 043202 (2001).
- [18] M. Che and C.O. Bennett, Adv. Catal. **36**, 55 (1989).
- [19] A. Boudjahem, S. Mokrane, A. Redjel, and M. Bettahar, C.R. Chim. **13**, 1433 (2010).
- [20] J.F. Sholten, A.P. Pijpers, and A.M.L. Hustings, Catal. Rev. Sci. Eng. **27**, 151 (1985).
- [21] D. Duprez, J. Barbier, Z. Ferhat-Hamida, and M. Bettahar, Appl. Catal. **12**, 219 (1984).
- [22] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, and M. Bettahar, J. Catal. **221**, 325 (2004).
- [23] D.C. Douglass, J.P. Bucher, and L.A. Bloomfield, Phys. Rev. B **45**, 6341 (1992).
- [24] T. Taniyama, E. Otha, and T. Sato, Europhys. Lett. **38**, 195 (1997).
- [25] C.B. Kalita and R. Deka, J. Chem. Phys. **127**, 244306 (2007).
- [26] C. Luo, C. Zhou, J. Wu, T.J.D. Kumar, N. Balakrishnan, R.C. Forrey, and H. Cheng, Int. J. Quantum. Chem. **107**, 1632 (2007).
- [27] M.J. Maccarrona, C.R. Lederhosa, G. Torres, C. Betti, F. Coloma-Pascual, M.E. Quiroga, and J.C. Yori, Appl. Catal. A. **441-442**, 90 (2012).
- [28] W. Su, P. Qian, Y. Liu, J. Shen, and N.X. Chen, Comput. Phys. Comm. **181**, 726 (2010).
- [29] D.A. Kilims and D.G. Papageorgio, J. Mol. Structure (THEOCHEM) **939**, 112 (2010).
- [30] G. Qiu, M. Wang, G. Wang, X. Diao, D. Zhao, Z. Du, and Y. Li, J. Mol. Structure (THEOCHEM) **861**, 131 (2008).
- [31] I. Efremenko and M. Sheintuch, Chem. Phys. Lett. **401**, 232 (2005).
- [32] L. Ma, J. Wang, Y. Hao, and G. Wang, Comput. Mater. Sci. **68**, 166 (2013).
- [33] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.01*, (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003).
- [34] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [35] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [36] A.-J. Mao, X.-Y. Kuang, G. Chen, Y.-R. Zhao, Y.-F. Li, P. Lu, and C. Zhang, Mol. Phys. **109**, 1485 (2011).
- [37] H.-Q. Wang and H.-F. Li, Chem. Phys. Lett. **554**, 231 (2012).
- [38] L.-P. Ding, X.-Y. Kuang, P. Shao, and M.M. Zhong, J. Alloys Compounds. **573**, 133 (2013).
- [39] W.J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss, J. Chem. Phys. **81**, 6026 (1984).
- [40] T.R. Cundari and W.J. Stevens, J. Chem. Phys. **98**, 5555 (1993).
- [41] N.S. Venkataramanan, J. Mol. Structure (THEOCHEM) **856**, 9 (2008).
- [42] J.L. Jules, J.R. Lombardi, J. Phys. Chem. A **107**, 1268 (2003).
- [43] J.-G. Han, Chem. Phys. **286**, 181 (2003).
- [44] K.P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure 4. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [45] S.S. Lin, B. Strauss, and A. Kant, J. Chem. Phys. **51**, 2282 (1969).
- [46] J. Ho, K.M. Ervin, M.L. Polak, M.K. Gilles, and W.C. Lineberger, J. Chem. Phys. **95**, 4845 (1991).
- [47] R.G. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- [48] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford, New York, 1989).



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Physica B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/physb](http://www.elsevier.com/locate/physb)

# First-principles calculations of small Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> ( $n + m \leq 6$ ) clusters



Wissam Bouderbala, Abdel-Ghani Boudjahem\*

Nanomaterials Chemistry Group, University of Guelma, Box 401, 24000 Guelma, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 7 February 2013

Received in revised form

27 July 2014

Accepted 8 August 2014

Available online 19 August 2014

### Keywords:

Density functional theory

Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> clusters

Stability

Electronic properties

## ABSTRACT

The equilibrium geometries, stabilities and electronic properties of small Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> ( $n + m \leq 6$ ) clusters have been systematically investigated by density functional approach. The optimized geometries exhibit that the lowest-energy structures of Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> clusters prefer a three-dimensional configuration, except for Pd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, which prefers a two-dimensional structure. The binding energy ( $E_b$ ), HOMO-LUMO energy gaps ( $E_g$ ), vertical ionization potential (VIP), and vertical electron affinity (VEA) were calculated and discussed. The obtained results show that the bimetallic clusters are more stable than the monometallic clusters, indicating that the doping of Al atoms enhances the stability of pure Pd<sub>n</sub> clusters. Further, a closer inspection of the results showed that the stability of these clusters is directly related to the number of Pd–Al bonds in the cluster. It increases with increasing of the number of Pd–Al bonds. The calculated HOMO-LUMO energy gaps of Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> clusters are in the range of 1.55–2.94 eV, indicating that these clusters are of semiconducting feature. The VIP varies from 5.94 to 7.06 eV, and the VEA ranges from 0.84 to 1.98 eV. Thus, the values of VIP are much higher than the VEA values, implying that the bimetallic clusters easily accept electrons.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In the last two decades, a great deal of attention has been paid to metal nanoclusters research due their unusual properties as compared to those of the bulk metal. At the nanoscale, metal nanoclusters exhibit unusual electronic, optical, magnetic and catalytic properties due to their small size and large surface to volume ratio [1–5]. In particular palladium and aluminum clusters have been extensively investigated both experimentally and theoretically for their special chemical and physical properties [6–14]. For instance, small clusters of palladium display excellent activity towards hydrogenation of aromatics compounds and have also reported in the literature as the catalyst of choice in benzene hydrogenation [4,15,16]. Moreover, these clusters are used in automotive exhaust systems to eliminated toxic gas such as CO and NO. On the other hand, small aluminum clusters are of great technological importance, particularly in the fabrication of microelectronic devices and nanocatalysts [17,18]. Therefore, many theoretical studies have been carried out to investigate equilibrium geometries, relative stabilities, electronic and properties of Pd and Al clusters [19–22].

By doping palladium clusters with impurity atoms, one can generate novel chemical and physical properties of Pd clusters. The experimental results show that the catalytic performance of the doped nanopalladium catalysts is considerably better than the

monometallic catalysts [15,23]. Recent study indicates that Au doped Pd catalysts exhibited the highest catalytic activity, which could be assigned to the synergistic effect between Pd and Au [15]. On the theoretical side, the doped palladium clusters with an impurity atom have been extensively investigated by numerous groups [20–22]. Efremenko et al. [20] have studied the geometric structures and electronic properties of the Pd<sub>n</sub>Cu<sub>m</sub> ( $n + m \leq 6$ ) clusters using DFT/B3LYP level of theory with LanL2DZ basis set. They reported that the stability of bimetallic clusters increases linearly with increasing the number of Pd–Cu bonds. The equilibrium geometries and electronic structure of Pd<sub>n</sub>Ag<sub>m</sub> ( $n + m = 2–5$ ) clusters have been theoretically investigated by Kilimis et al. [21]. The obtained results show that Pd<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> cluster is more stable than their respective neighbors. The structures, relative stabilities, and electronic properties of small Pd<sub>n–1</sub>S ( $n = 2–10$ ) clusters were investigated systematically by density functional theory (DFT) in Ref. [22]. The theoretical results exhibit that the Pd<sub>3</sub>S, Pd<sub>5</sub>S and Pd<sub>7</sub>S clusters are more stable than their neighboring clusters. Further, the doping of S atom has enhanced the stability and chemical reactivity of Pd<sub>n–1</sub> clusters, except for the Pd<sub>3</sub>S and Pd<sub>9</sub>S clusters. The high reactivity of these clusters was ascribed to the transfer of charge from Pd atoms to S atom. More recently, we have investigated the relative stabilities, electronic and magnetic properties of small Pd<sub>n</sub>Ir ( $n = 1–8$ ) clusters from first-principles calculations [24]. The results show that the doping of Ir atom within Pd<sub>n</sub> clusters improves the stabilities of host clusters. Moreover, the magnetism calculations indicate that the total magnetic moment of Pd<sub>n</sub>Ir clusters is mainly localized on the iridium atom for Pd<sub>1–6</sub>Ir clusters. Meanwhile, the

\* Corresponding author. Tel./fax: +213 3720 7268.

E-mail address: [Boudjahem@yahoo.fr](mailto:Boudjahem@yahoo.fr) (A.-G. Boudjahem).

5d electrons play a dominant role in the magnetic moment of the iridium atom.

Small bimetallic clusters composed of aluminum atom have also been received great attention owing to their chemical and physical properties [25–27]. The presence of atoms as impurities can influence markedly the geometries, electronic and magnetic properties of aluminum clusters. So, a greater number of studies were performed on alloyed aluminum clusters. Ren et al. [25] were studied the stability and magnetism of  $Al_nZn$  ( $n=1-9$ ) clusters by using first-principles density functional theory. Their results indicate that  $Al_2Zn$  and  $Al_6Zn$  clusters have higher stability than their own neighbors. The magnetic moments of these clusters are in the range of 0–3  $\mu_B$ , and large magnetic moments were observed for  $Al_2Zn$  (2  $\mu_B$ ) and  $Al_3Zn$  (3  $\mu_B$ ) clusters. The geometries, relative stabilities and electronic properties of small  $Y_nAl_m$  ( $n+m \leq 6$ ) clusters were investigated by Venkataraman et al. [26] using the PBE1PBE method and LanL2DZ as basis set. They found that the geometry of these clusters has a profound influence on their band gaps and stability. The equilibrium geometries and electronic properties of  $Al_nAs$  ( $n=1-15$ ) clusters have been systematically studied using the density functional theory (DFT) approach at the B3LYP/LanL2DZ level [27]. The obtained results indicate that the clusters with an even number of valence electrons are more stable than clusters with odd number of valence electrons.

In the present paper, the geometric structures, relative stabilities and electronic properties of small  $Pd_nAl_m$  ( $n+m \leq 6$ ) clusters have been systematically investigated by means of first-principles calculations. The structure of ground state and low-lying energy isomers of these clusters have been optimized and analyzed. Furthermore, the binding energy per atom ( $E_b$ ), HOMO-LUMO energy gaps ( $E_G$ ), vertical ionization potential (VIP) and vertical electron affinity (VEA) were calculated, and the resulting values are discussed. This paper is organized as follows. In Section 2, we described briefly the computational method used in this work. Results and discussion of the equilibrium geometries, relative stabilities and electronic properties of the monometallic and bimetallic clusters will be presented in Section 3. Finally, conclusions are given in Section 4.

## 2. Computational details

Geometry optimizations and vibrational frequency analyses of  $Pd_nAl_m$  ( $n+m \leq 6$ ) clusters have been performed by the density

functional theory (DFT) using the Gaussian 03 program [28]. Firstly, we have used ten (10) different exchange-correlation functionals, denoted as BLYP, B3LYP, BPW91, B3PW91, mPWP86, BP86, BPBE, PBEPBE, SVWN and PBE1PBE with basis set CEP-121 G to compute  $Pd_2$ ,  $Al_2$  and  $PdAl$  dimers. The obtained results are listed in Table 1, together with experimental data. A comparison with the experimental data exhibits that PBE1PBE is the most optimal method. So, the PBE1PBE/CEP-121G scheme is reliable and accurate enough to describe small  $Pd_nAl_m$  clusters.

PBE1PBE is a hybride HF/DFT functional based on the generalized gradient approximation (GGA) which combines PBE exchange-correlation with exact exchange using a one parameter equation [29,30]. Pd and Al atoms are described using CEP-121G effective core potential [31]. This basis set (CEP-121G) which uses effective core potential basis functions with ECP triple-split type basis set was widely used to investigate the equilibrium structures and the spectroscopic properties of systems with heavy elements [31,32]. Moreover, this basis set was used successfully in the study of the stabilities, electronic and magnetic properties of small  $Pd_nIr$  ( $n=1-8$ ),  $Ni_nTi_m$  ( $n+m \leq 5$ ) and  $Ti_n$  ( $n=2-5$ ) clusters [24,33,34].

To determine the lowest-energy structure of  $Pd_nAl_m$  clusters, we have tested different initial geometries, linear, bi-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) configurations at various possible spin multiplicities. Further, all the optimized geometries with the energy minimum have been verified by calculating the vibrational frequencies that result in the absence of imaginary eigenvalues.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Equilibrium geometries

The obtained results for the most stable structures of the  $Pd_n$ ,  $Al_m$  and  $Pd_nAl_m$  ( $n+m \leq 6$ ) clusters are shown in Fig. 1, and their corresponding spin multiplicities ( $M$ ), symmetries (Sym), bond lengths ( $R$ ) and vibrational frequencies ( $\omega$ ) are reported in Tables 2 and 3.

The theoretical results for  $PdAl$  cluster (2b) indicate that the doublet spin state is lower in energy than the quartet and sextet spin states by 2.30 and 5.36 eV, respectively. Accordingly, the doublet  $PdAl$  dimer with electronic state  $^2\Sigma$  is the ground state geometry. The Pd–Al bond length is 2.326 Å, which is shorter than the Pd–Pd (2.51 Å) and Al–Al (2.827 Å) bond lengths, in  $Pd_2$  and

**Table 1**  
Calculated and experimental bond lengths ( $R$ ), vibrational frequencies ( $\omega$ ) and binding energies ( $E_b$ ) for the  $Pd_2$  and  $Al_2$  clusters.

Method	$Pd_2$			$Al_2$		
	$E_b$ (eV/atom)	$R$ (Å)	$\omega$ ( $cm^{-1}$ )	$E_b$ (eV/atom)	$R$ (Å)	$\omega$ ( $cm^{-1}$ )
SVWN	0.82	2.443	228.7	0.87	2.841	248.7
BLYP	0.57	2.552	192.1	0.63	2.877	226.4
B3LYP	0.39	2.536	197.7	0.60	2.848	241.0
BPW91	0.57	2.552	198.2	0.72	2.850	241.3
B3PW91	0.381	2.512	203.5	0.675	2.832	251.2
mPWP86	0.66	2.513	201.5	0.74	2.858	237.9
BP86	0.62	2.516	200.5	0.72	2.859	237.3
BPBE	0.57	2.519	198.8	0.72	2.850	241.7
PBEPBE	0.62	2.519	199.1	0.76	2.851	242.6
PBE1PBE	0.379	2.510	204.6	0.696	2.827	255.5
Exp.	0.366 <sup>a</sup> , 0.515 <sup>b</sup>	2.480 <sup>c</sup>	210 ± 10 <sup>b</sup>	0.69 ± 0.06 <sup>d</sup>	2.701 ± 0.00 <sup>e</sup>	284.2 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Ref. [37].

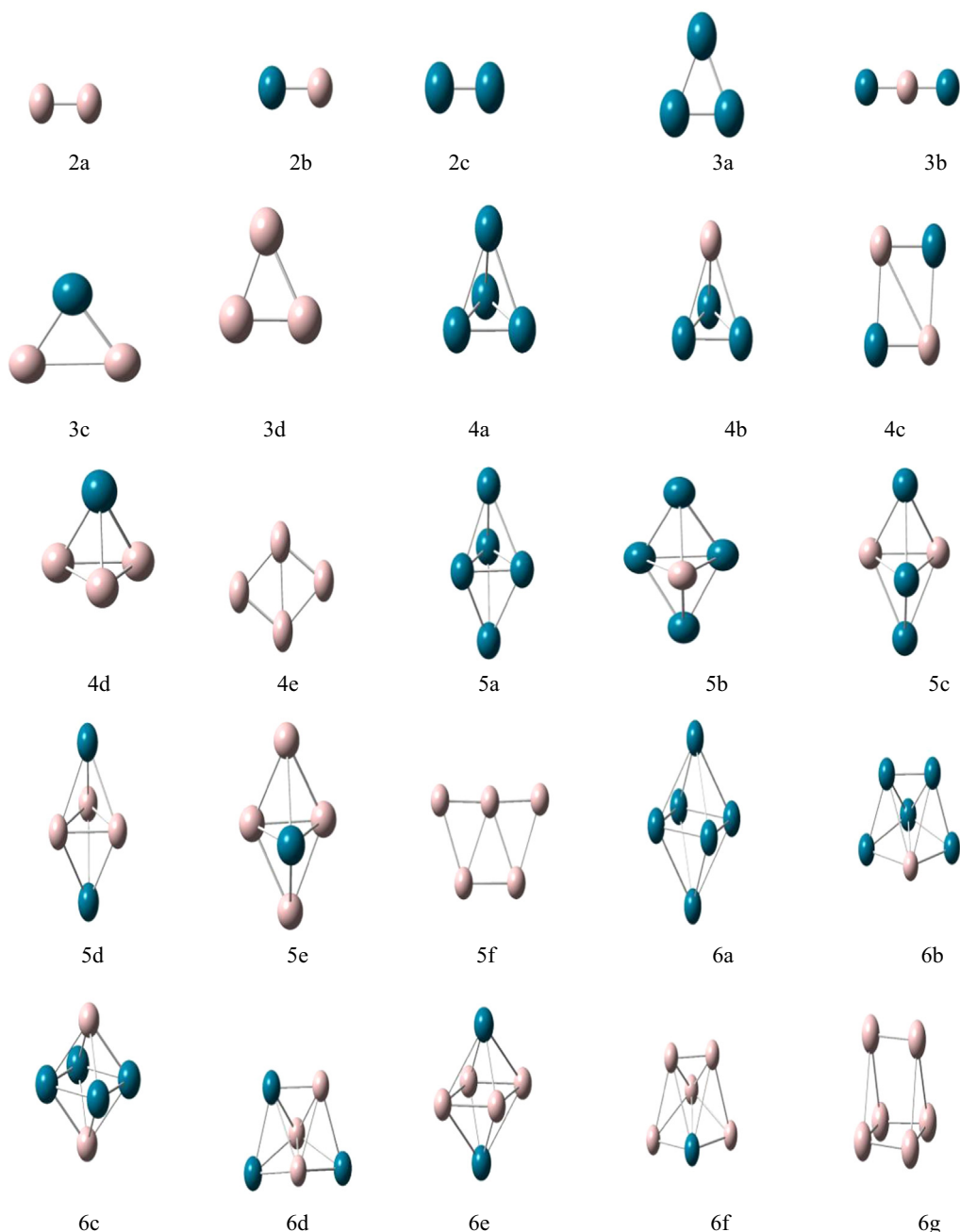
<sup>b</sup> Ref. [38].

<sup>c</sup> Ref. [39].

<sup>d</sup> Ref. [35].

<sup>e</sup> Ref. [33].

<sup>f</sup> Ref. [34].



**Fig. 1.** The lowest energy structures of  $Pd_nAl_m$  ( $n+m \leq 6$ ) clusters. The blue and brown balls represent Pd and Al atoms, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$Al_2$  clusters, respectively. That is to say, the Pd–Al bond in PdAl cluster is stronger than the Pd–Pd and Al–Al bonds, in  $Pd_2$  and  $Al_2$  clusters, respectively. So, the PdAl dimer is more stable than the other two dimers discussed previously. The binding energy per atom of this structure is 1.18 eV/atom. To our knowledge, there have been no theoretical and experimental data on PdAl dimer to which these results could be directly compared.

The lowest energy state of  $Al_2$  dimer (2a) was found to have  $M=3$  with a bond length of 2.827 Å. The calculated binding energy and vibrational frequency are  $255.5 \text{ cm}^{-1}$  and 0.69 eV/atom, respectively. These values are in excellent agreement with the experimental results ( $R=2.701 \text{ Å}$ ,  $E_b=0.69 \text{ eV/atom}$ ,  $\omega=284.2 \text{ cm}^{-1}$ ) [35–37]. However, our values are still better than some of the theoretical values reported earlier [26,38]. Using the PBE1PBE exchange-correlation functional, Venkataraman et al. [26] found

that the calculated bond length is 2.833 Å with LanL2DZ basis set. Guo et al. [27] reported 2.56 Å as bond length using B3LYP method. Recently, Ouyang et al. [38] reported a bond length of 2.765 Å using 6-311G and B3LYP method; this value agrees with the experimental data less well than ours.

The ground state of  $Pd_2$  dimer (2c) is predicted to be triplet with a bond length of 2.510 Å, vibrational frequency of  $205 \text{ cm}^{-1}$ , and binding energy of 0.379 eV/atom. These calculated values are not only good agreement with the experimental data ( $R=2.480 \text{ Å}$ ,  $E_b=0.366/0.515 \text{ eV/atom}$ ,  $\omega=210 \text{ cm}^{-1}$ ) [37,39,40], but also better than the previous theoretical results [19,21,22]. Qiu et al. [22] reported a bond length and binding energy of 2.726 Å and 0.438 eV/atom, respectively, using PBE method and a double-numeric polarized (DNP) basis set. Using BPW91 exchange-correlation functional, Kilimis et al. [21] found that the calculated

bond length and binding energy are 2.515 Å and 0.682 eV/atom, respectively, with LanL2DZ basis set. Su et al. [19] predict a bond length of 2.55 Å and a binding energy of 0.464 eV/atom, using PW91/DNP level.

For Pd<sub>3</sub> cluster, the ground state geometry is an equilateral triangle (3a) with D<sub>3h</sub> symmetry and triplet electronic state (<sup>3</sup>A<sub>2</sub>'), which has three Pd–Pd bonds of 2.619 Å. Our calculations on the spin state and geometry agree well with that of Su et al. [19], Seminario et al. [41] and Nakao et al. [42]. This structure has a

binding energy of 0.72 eV/atom, which is in good agreement with the value (0.77 eV/atom) reported in Ref. [22].

The lowest-energy structure of Al<sub>3</sub> cluster is an isosceles triangle (3d) with C<sub>2v</sub> symmetry and quartet spin multiplicity, which has two bonds of 2.851 Å and one bond of 2.659 Å, respectively. Similar geometry was proposed as the lowest energy structure by Petterson et al. [43]. Fengyou et al. [44] found that the equilateral triangle geometry is the most stable with a bond length of 2.75 Å and characterized by a doublet electronic state. This geometry (equilateral triangle) was also found in our optimizations. Its total energy is 0.06 eV less stable than the lowest-energy structure (3a). The binding energy of the ground state is 1.08 eV/atom, which is greater than that of Ouyang et al. (0.849 eV/atom) [45], but coincide with that of Venkataraman et al. (1.04 eV/atom) [26].

The most stable structure of Pd<sub>2</sub>Al cluster is a linear structure (3b) with doublet spin multiplicity (<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub>) and an average bond distance of 2.321 Å. This structure has a binding energy of 1.47 eV/atom. We also found an isosceles triangle with C<sub>2v</sub> symmetry in our calculations. This geometry is about 0.057 eV less stable than the lowest-energy structure (4a).

For Al<sub>2</sub>Pd cluster, the lowest-energy structure is an isosceles triangle (3c) with two Pd–Al bonds of length 2.412 Å and one Al–Al bond of length 2.896 Å. Its corresponding electronic state is <sup>1</sup>A<sub>1</sub>. The calculated binding energy is 1.55 eV/atom.

The Al<sub>4</sub> cluster adopts a planar rhombus structure (4e) with D<sub>2h</sub> symmetry and a triplet electronic state (<sup>3</sup>B<sub>3u</sub>) as the ground state structure. The average bond distance of this structure is 2.840 Å. Similar geometry has been reported by Yin et al. [46] as the ground state structure. In contrast, Erkok et al. [47] have predicted a regular tetrahedron structure (T<sub>d</sub> symmetry) as the lowest-energy structure. The regular tetrahedron geometry with quintet spin multiplicity was found as metastable structure in our calculations, and its energy is higher than that of the lowest-energy structure by 0.34 eV. Also, our calculations give a binding energy for the most stable Al<sub>3</sub> cluster of 1.32 eV/atom, which is in good agreement with the value (1.30 eV/atom) reported in the previous study [26].

**Table 2**

Spin multiplicities (*M*), symmetries (*Sym*) and bond lengths (*R*) for the Pd<sub>*m*</sub>, Al<sub>*m*</sub> and Pd<sub>*n*</sub>Al<sub>*m*</sub> clusters.

Structure	<i>M</i>	Sym	<i>R</i> <sub>Pd–Al</sub>	<i>R</i> <sub>Al–Al</sub>	<i>R</i> <sub>Pd–Pd</sub>
2a	3	D <sub>∞h</sub>		2.827	
2b	2	C <sub>∞v</sub>	2.326		
2c	3	D <sub>∞h</sub>			2.510
3a	3	D <sub>3h</sub>			2.619
3b	2	D <sub>∞h</sub>	2.321		
3c	1	C <sub>2v</sub>	2.413	2.896	
3d	4	C <sub>2v</sub>		2.678, 3.095	
4a	3	C <sub>s</sub>			2.581, 2.685
4b	2	C <sub>s</sub>	2.436		2.724
4c	1	D <sub>2h</sub>	2.426	2.766	
4d	2	C <sub>s</sub>	2.487	2.812	
4e	3	D <sub>2h</sub>		2.706, 3.370	
5a	3	C <sub>2v</sub>			2.576, 2.690, 2.671
5b	2	C <sub>1</sub>	2.411, 2.543		2.731, 2.758
5c	1	C <sub>s</sub>	2.467, 2.452	2.863	2.836
5d	2	D <sub>3h</sub>	2.499	2.944	
5e	3	C <sub>4v</sub>	2.592	2.796	
5f	2	C <sub>2v</sub>		2.578, 2.686, 2.894	
6a	1	O <sub>h</sub>			2.667
6b	2	C <sub>s</sub>	2.441, 2.383		2.887, 2.860, 2.728
6c	3	D <sub>4h</sub>	2.485		2.829
6d	2	C <sub>1</sub>	2.466, 2.525	2.737, 3.011	2.826
6e	3	D <sub>2h</sub>	2.575, 2.706	2.766	
6f	2	C <sub>1</sub>	2.625, 2.657	2.677, 2.702, 2.811	
6g	3	D <sub>3</sub>		2.694, 2.768	

**Table 3**

Geometries, binding energies (*E<sub>b</sub>*), HOMO-LUMO energy gaps (*E<sub>g</sub>*), vertical ionization potentials (VIP), vertical electron affinities (VEA) and vibrational frequencies (*ω*) for the Pd<sub>*n*</sub>, Al<sub>*m*</sub> and Pd<sub>*n*</sub>Al<sub>*m*</sub> clusters.

Isomer	<i>E<sub>b</sub></i> (eV/atom)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	<i>ω</i> (cm <sup>-1</sup> )
2a	0.696	1.47	6.11	0.620	256
2b	1.18	2.23	6.58	0.84	338
2c	0.38	2.37	7.28	1.24	205
3a	0.716	1.77	7.44	1.98	164, 207
3b	1.47	1.93	6.71	1.52	81, 155, 446
3c	1.55	2.15	6.47	1.16	129, 277, 337
3d	1.08	1.79	6.44	1.48	130, 267, 289
4a	1.19	2.28	7.24	1.24	83, 152, 162, 163, 235
4b	1.64	2.20	6.62	1.32	109, 110, 169, 228, 229, 364
4c	1.99	2.94	7.06	0.99	100, 146, 202, 291, 351, 360
4d	1.78	1.85	6.20	1.37	150, 151, 168, 230, 231, 331
4e	1.32	1.52	6.69	2.06	81, 132, 227, 247, 266, 274
5a	1.28	2.18	7.32	1.41	63, 77, 83, 111, 127, 136, 153, 177, 229
5b	1.71	1.74	6.31	1.34	72, 77, 117, 125, 141, 164, 175, 326, 344
5c	2.04	1.77	6.51	1.80	97, 145, 152, 215, 259, 264, 320, 374
5d	2.17	1.96	5.94	1.25	123, 124, 222, 223, 232, 233, 281, 327
5e	1.80	1.55	6.29	1.92	48, 118, 119, 130, 198, 234, 237, 239, 309
5f	1.51	2.09	6.80	2.03	51, 92, 115, 170, 218, 240, 275, 369, 376
6a	1.31	1.63	6.69	2.04	111, 112, 123, 132, 133, 134, 164, 214, 245, 246
6b	1.78	1.69	6.10	1.65	41, 56, 72, 78, 109, 111, 124, 143, 161, 284, 337, 419
6c	2.13	1.77	6.56	1.93	74, 75, 119, 126, 144, 246, 249, 286, 287, 337
6d	2.25	1.88	6.00	1.40	75, 97, 114, 138, 173, 205, 228, 242, 273, 275, 323, 368
6e	2.08	1.77	6.45	1.89	72, 94, 111, 113, 134, 157, 183, 235, 246, 263, 275, 325
6f	1.87	1.71	6.34	1.98	66, 82, 111, 128, 138, 171, 188, 203, 248, 278, 293, 300
6g	1.64	1.63	6.74	2.31	47, 85, 86, 155, 156, 165, 166, 237, 238, 246, 272, 295

For Pd<sub>4</sub> cluster, the lowest energy structure is a distorted tetrahedron (4a, C<sub>5</sub> symmetry) with average bond distance of 2.632 Å and triplet spin multiplicity. Kalita et al. [7] reported a similar geometry as the lowest-energy structure with an average bond length of 2.67 Å. Su et al. [22] found a square structure with D<sub>4h</sub> symmetry as the lowest-energy structure. The square geometry (D<sub>4h</sub> symmetry) has also been optimized in our calculations. The energy difference between this geometry and the ground state is 1.26 eV. Furthermore, a distorted tetrahedron structure (C<sub>2</sub> symmetry) and a planar rhombus structure (C<sub>2v</sub> symmetry) in the triplet electronic states are also found, which lie 0.0157 and 0.0168 eV higher in energy, respectively, than the ground state structure.

For Pd<sub>3</sub>Al cluster, the most stable structure was found to be a distorted tetrahedron (4b) with C<sub>5</sub> symmetry, which may be viewed as substitution of a Pd atom by an Al atom in a Pd<sub>4</sub> cluster (4a). Its corresponding electronic state is <sup>2</sup>A'. The Pd–Pd bond distance of this geometry is 2.724 Å. So, the doped Al atom leads to the increase of the Pd–Pd bond lengths for Pd<sub>3</sub>Al cluster compared with corresponding bond lengths of Pd<sub>4</sub> cluster. The identical geometry (4d) with C<sub>5</sub> symmetry and doublet electronic state (<sup>2</sup>A') was found to be the ground state structure for the PdAl<sub>3</sub> cluster. The calculated binding energies of Pd<sub>3</sub>Al and PdAl<sub>3</sub> clusters are 1.64 and 1.78 eV/atom, respectively. For Pd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> cluster, our results exhibit the planar rhombus geometry (4c) as the ground state with D<sub>2h</sub> symmetry and singlet spin multiplicity. Its corresponding binding energy is 1.99 eV/atom. To our knowledge, no theoretical results have been found in the literature to compare our results.

The most stable structure of Pd<sub>5</sub> cluster is a distorted trigonal bipyramid (5a) with C<sub>2v</sub> symmetry and triplet electronic state (<sup>3</sup>B<sub>1</sub>). The average bond distance and binding energy of this geometry are of 2.674 Å and 1.28 eV/atom, respectively. Our result is in good agreement with earlier calculations [19]. However, the triangular bipyramid structure with D<sub>3h</sub> symmetry has been reported as the lowest-energy structure in Ref. [22]. We also obtained a distorted trigonal bipyramid (C<sub>1</sub> symmetry) with triplet electronic state (<sup>3</sup>A) and its energy has almost the same value as that of the lowest-energy state. Also, a trigonal bipyramid structure (D<sub>3h</sub> symmetry) and a tetragonal pyramid structure (C<sub>4v</sub> symmetry) in the triplet electronic states were also found in our calculations, which lie 0.055 and 0.177 eV higher in energy, respectively, than the ground state. The identical geometry (a distorted trigonal bipyramid structure) has also been reported as the most stable structure for the other pentamers (Pd<sub>4</sub>Al (5b), Pd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> (5c), Pd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (5d) and PdAl<sub>4</sub> (5e)). The values of binding energies of these clusters lie in the range 1.71–2.17 eV/atom. These values are greater than that of the pure Pd<sub>5</sub> cluster, indicating that these clusters are more stable than Pd<sub>5</sub> and the most stable one is Pd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.

For Al<sub>5</sub> cluster, we obtained a planar structure (5f, C<sub>2v</sub> symmetry) with doublet spin multiplicity (<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) and an average bond length of 2.694 Å as the most stable structure. This result is in excellent agreement with the other computational results [11,38]. However, Venkataramanan et al. [26] found a planar structure with C<sub>5</sub> symmetry for Al<sub>5</sub> cluster as the lowest-energy structure. A similar geometry with C<sub>5</sub> symmetry and doublet spin multiplicity has also been predicted in our study. According to our calculations, this geometry and the most stable structure (5f) have nearly the same values of total energy ( $\Delta E = 5.4 \times 10^{-5}$  eV). A tetragonal pyramid structure (C<sub>4v</sub> symmetry) and a distorted trigonal bipyramidal structure (D<sub>3h</sub> symmetry) with quartet electronic states have also been found, which lie 0.547 and 0.955 eV higher in energy, respectively, than the lowest-energy structure. The binding energy of the lowest-energy Al<sub>5</sub> structure is 1.51 eV/atom.

For Pd<sub>6</sub> cluster, the most stable geometry is a regular octahedron (6a) with a Pd–Pd bond length of 2.667 Å and singlet

electronic state (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>), which is in very good agreement with the results in Refs. [19,22]. Earlier results [7] had obtained a distorted octahedron structure (C<sub>2h</sub> symmetry) with singlet electronic state and an average Pd–Pd distance of 2.72 Å as the most stable structure. In our calculations, the distorted octahedron geometry has been predicted as the low-lying structure. Its total energy is 0.0026 eV higher than the ground state structure. The calculated binding energy of the ground state is 1.31 eV/atom.

For the bimetallic clusters, the optimized geometries show that the most stable structures prefer a three dimensional structures. The preferred geometry for the Pd<sub>5</sub>Al, Pd<sub>3</sub>Al<sub>3</sub> and PdAl<sub>5</sub> clusters is a capped trigonal bipyramid (6b, 6d and 6f) with doublet spin multiplicity, while the Pd<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> and Pd<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> clusters adopt a distorted octahedron geometry (6c and 6e) with triplet spin multiplicity. The binding energies of these clusters are in the range of 1.78–2.25 eV/atom.

For Al<sub>6</sub> cluster, the most stable structure can be described as a trigonal prism (6g) with D<sub>3</sub> symmetry and triplet electronic state (<sup>3</sup>A<sub>1</sub>). The value of the Al–Al bond distance is 2.744 Å. Our result is in good agreement with that of Venkataramanan et al. [26] and Elliott et al. [48]. However, this result is disagreement with [49] which claims an octahedral geometry with D<sub>3d</sub> symmetry and singlet electronic state as the lowest-energy structure. Our results show that the identical geometry (octahedral structure) with D<sub>3d</sub> symmetry has been identified as a metastable structure. This geometry is energetically higher than the ground state by 0.276 eV. We also obtained a quinquangular pyramid geometry (C<sub>1</sub> symmetry) with triplet spin multiplicity as the second most stable structure. Its total energy is 0.053 eV higher than the lowest-energy structure. The binding energy of the lowest-energy Al<sub>6</sub> structure is 1.64 eV/atom.

### 3.2. Relative stability and electronic properties

#### 3.2.1. Binding energy (E<sub>b</sub>)

The binding energies of the monometallic and bimetallic clusters have been calculated in order to explore their relative stabilities. The obtained results for these clusters are listed in Table 3. As seen from Table 3, the binding energies of the monometallic clusters (Pd<sub>n</sub> and Al<sub>m</sub>) increase monotonically with increasing cluster size, implying that these clusters can continuously gain energy during the growth process and the clusters become increasingly stabilised. Further, the binding energies of

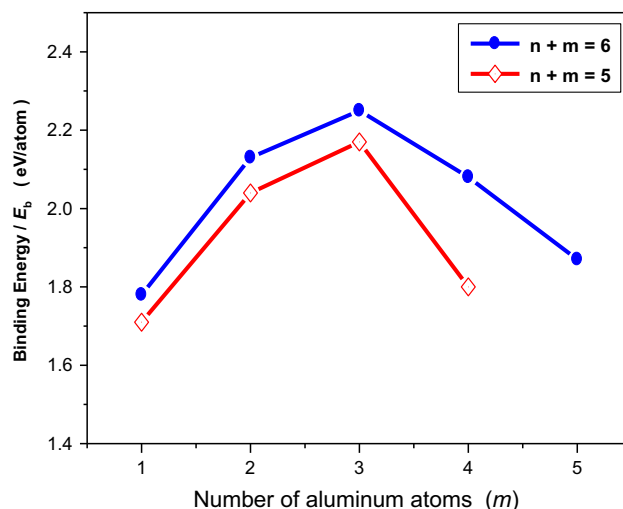


Fig. 2. Variation of binding energy of bimetallic pentamer and hexamer clusters versus number of aluminum atoms.

$Al_m$  clusters are higher to those of  $Pd_n$  clusters and the binding energies of bimetallic clusters are higher than the monometallic clusters, indicating that the bimetallic clusters are more stable than the monometallic clusters. This result reveals that the doping of Al atoms has enhanced the stability of  $Pd_n$  clusters. This may be ascribed to the strong Pd–Al interaction. The variation of  $E_b$  versus the number of Al atoms for pentamers and hexamers clusters is shown in Fig. 2. As can be seen in Fig. 2, the binding energy increases rapidly with increasing aluminum atoms up to  $m=3$ , and then the binding energy decreases with increasing cluster size from  $m=3$  to  $m=5$ . However, a visible peak occurs at  $m=3$ , indicating that the  $Pd_2Al_3$  and  $Pd_3Al_3$  clusters are more stable than their neighboring clusters. Higher  $E_b$  value is observed for the  $Pd_3Al_3$  cluster (2.25 eV)..

### 3.2.2. HOMO-LUMO gap ( $E_g$ )

The HOMO-LUMO gap (highest occupied-lowest unoccupied molecular orbital gap) is an important parameter that characterizes the chemical stability of the nanoclusters. In general, a large value of HOMO-LUMO energy gap is related to an enhanced chemical stability, while a small one corresponds to a high chemical reactivity. The calculated HOMO-LUMO energy gaps for the monometallic and bimetallic clusters are reported in Table 3. The  $Pd_2$  and  $Pd_4$  clusters have a large HOMO-LUMO gap, implying that the chemical stability of these clusters is bigger than their neighboring clusters. The values of  $E_g$  for  $Al_m$  clusters show an odd-even oscillatory behavior with increasing cluster size, indicating that odd-numbered clusters are more stable than the neighboring even-numbered ones. In other words, both  $Al_3$  and  $Al_5$  clusters are remarkably stable than their neighboring clusters.

The values of HOMO-LUMO gap of  $Pd_nAl_m$  clusters range from 1.55 to 2.94 eV (see Table 3), indicating that these clusters are of semiconducting feature. The variation of the HOMO-LUMO energy gaps versus the number of aluminum atoms for pentamers and hexamers clusters is plotted in Fig. 3. So,  $m=3$  is the local maximum which indicates that the chemical stability of  $Pd_2Al_3$  and  $Pd_3Al_3$  clusters is higher than those of neighboring clusters. In other words, these clusters are less reactive than their neighboring clusters. The calculated HOMO-LUMO gaps for  $Pd_2Al_3$  and  $Pd_3Al_3$  clusters are 1.96 and 1.88 eV, respectively. Higher HOMO-LUMO energy gap was observed for the  $Pd_2Al_2$  cluster (2.94 eV/atom). These results are in good agreement with the above analysis based

on the binding energies. Furthermore, a close inspection of the results showed that the most stable isomers for the bimetallic clusters are those which contain a maximum number of Pd–Al bonds. Hence, the aluminum atoms prefer to maximize the number of Pd–Al bonds in the cluster by selecting the site which increases the coordination number of aluminum atoms with palladium.

### 3.2.3. Ionization potential (VIP) and electron affinity (VEA)

In cluster science, the ionization potential and electron affinity are two significant parameters which can provide fundamental tools to insight into the size-dependent evolution of electronic properties. Physically, the VIP of the cluster refers to the binding energy of a neutral cluster losing an electron and the VEA reflects the binding energy of a neutral cluster obtaining an electron. In general, a higher value of VIP corresponds to a cluster with higher chemical stability. Based on the lowest energy structures, the vertical ionization potential (VIP) and electron affinity (VEA) are

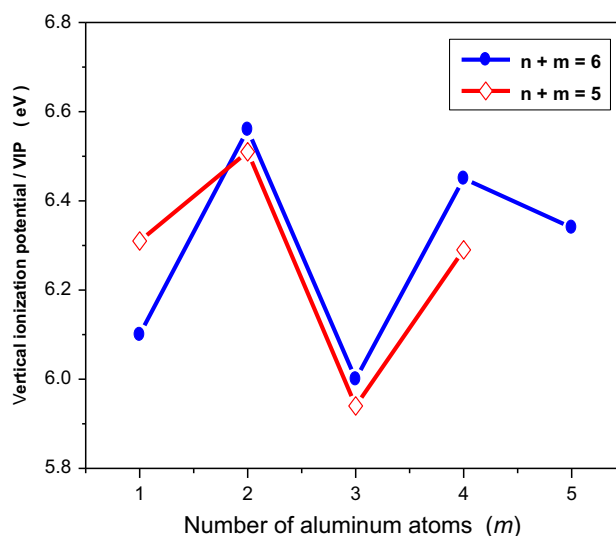


Fig. 4. Vertical ionization potential of bimetallic pentamer and hexamer clusters as a function of the number of aluminum atoms.

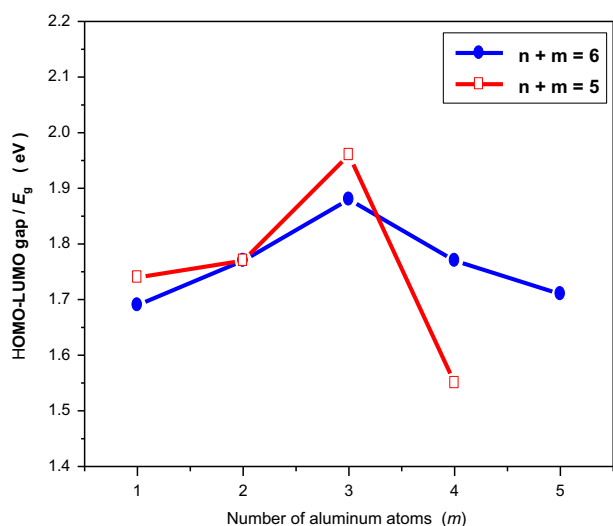


Fig. 3. The HOMO-LUMO energy gaps of bimetallic pentamer and hexamer clusters as a function of the number of aluminum atoms.

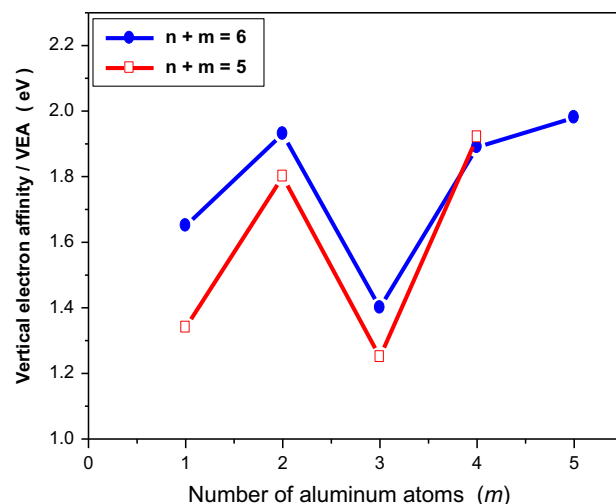


Fig. 5. Vertical electron affinity of bimetallic pentamer and hexamer clusters as a function of the number of aluminum atoms.



calculated as

$$\text{VIP} = E^+ - E$$

$$\text{VEA} = E^- - E$$

where  $E$  represents the total energy of the neutral cluster.  $E^+$  and  $E^-$  represent the total energies of the cationic and anionic clusters, respectively, with the same geometry as the neutral cluster.

The calculated values of VIP and VEA for both monometallic and bimetallic clusters are reported in Table 3. The variations of VIP and VEA with the number of aluminum atoms for the pentamers and hexamers clusters are plotted in Figs. 4 and 5, respectively. From Table 3, we can see that the values of VIP for  $\text{Pd}_n$  clusters show an oscillating behavior versus cluster size, and the calculated VIP for these clusters are in the range of 6.69–7.44 eV and the values of VEA range between 1.24 and 2.04 eV. These values are in the same range of those calculated by other authors [7]. Moreover, it is also observed that the values of VIP for the  $\text{Pd}_n$  clusters are higher than the  $\text{Al}_n$  clusters (except for  $n=6$ ). As we see in Fig. 4, the two curves exhibit a pronounced even–odd alternation phenomenon. The local maxima occur at  $\text{Pd}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Pd}_2\text{Al}_4$ , and  $\text{Pd}_3\text{Al}_2$ , which indicate that these clusters are relatively more stable than their neighboring clusters. Higher VIP value is observed for the  $\text{Pd}_2\text{Al}_2$  cluster (7.06 eV). From Fig. 5, it can be seen that the VEA present a similar even–odd oscillatory behavior (except for  $n=5$ ) as observed in the VIP. Furthermore, it is observed that the VEA of the bimetallic clusters varies from 0.84 to 1.98 eV, and the VIP ranges from 5.94 to 7.06 eV. Thus, the VIP values are much higher than the VEA values, indicating that these clusters can easily accept electrons.

#### 4. Conclusions

In this work, the equilibrium geometries, stabilities and electronic properties of small  $\text{Pd}_n\text{Al}_m$  clusters have been investigated by first-principles density functional calculations. The obtained results show that the optimized geometries reveal that the most stable isomers for  $\text{Pd}_n\text{Al}_m$  clusters prefer a three-dimensional structure. Also, it is found that the  $\text{Pd}_n$  clusters prefer 3D structures while the  $\text{Al}_m$  clusters favor planar configurations, except for  $n=6$ . The binding energy, HOMO–LUMO energy gap, vertical ionization potential, and vertical electron affinity have been calculated, and the resulting values are analyzed. The results indicate that the bimetallic clusters are more stable than the monometallic clusters. That is to say, the doping of Al atoms enhances the stability of  $\text{Pd}_n$  clusters. In closer inspection of the results exhibited that the stability of bimetallic clusters depends crucially on the number of Pd–Al bonds. It increases with increasing of the number of Pd–Al bonds in the cluster. The values of HOMO–LUMO gap for  $\text{Pd}_n\text{Al}_m$  clusters lie in the range of 1.55–2.94 eV, indicating that these clusters are semiconductors. The vertical ionization potential and vertical electron affinity show a pronounced even–odd alternating phenomenon. The VIP values vary in the range of 5.94–7.06 eV and VEA in the range of 0.84–1.98 eV. So, the values of VIP are much higher than the VEA values, indicating that the  $\text{Pd}_n\text{Al}_m$  clusters can easily accept electrons.

#### References

- [1] G. Schmid, Chem. Rev. 92 (1992) 1709.
- [2] L.N. Lewis, Chem. Rev. 93 (1993) 2693.
- [3] W.P. Halperin, Rev. Mod. Phys. 58 (1998) 533.
- [4] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, J. Ind. Chem. Eng. 37 (2012) 147.
- [5] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, Transit. Met. Chem. 36 (2011) 163.
- [6] M. Ni, Z. Zeng, J. Mol. Struct. Theochem 910 (2009) 14.
- [7] B. Kalita, R. Deka, J. Chem. Phys. 127 (2007) 244306.
- [8] D.C. Douglass, J.P. Bucher, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. B 45 (1992) 6341.
- [9] F.A. Harraz, S.E. El-Hout, H.M. Killa, I.A. Ibrahim, J. Catal. 286 (2012) 184.
- [10] C. Luo, C. Zhou, J. Wu, T.D. Kumar, N. Balakrishnan, R.C. Forrey, H. Cheng, Int. J. Quantum Chem. 107 (2007) 1632.
- [11] B.K. Rao, P. Jena, J. Chem. Phys. 111 (1999) 1890.
- [12] A.N. Marti, A. Vela, D.I. Salahub, Int. J. Quantum Chem. 63 (1997) 301.
- [13] C.Y. Cha, G. Gantefr, W. Eberhardt, J. Chem. Phys. 100 (1994) 995.
- [14] M.F. Jarrold, J.E. Bower, J.S. Kraus, J. Chem. Phys. 86 (1987) 3876.
- [15] X. Yang, D. Chen, S. Liao, H. Song, Y. Li, Z. Fu, Y. Su, J. Catal. 291 (2012) 36.
- [16] A. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel, M. Bettahar, C. R. Chim. 13 (2010) 1433.
- [17] A.O. Orlov, I. Amlani, G.H. Bernstein, C.S. Lent, G.L. Snider, Science 277 (1997) 928.
- [18] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, Science 281 (1998) 1647.
- [19] W. Su, P. Qian, Y. Liu, J. Shen, N.-X. Chen, Comput. Phys. Commun. 181 (2010) 726.
- [20] I. Efremenko, M. Sheintuch, Chem. Phys. Lett. 401 (2005) 232.
- [21] D.A. Kilimis, D.G. Papageorgio, J. Mol. Struct. Theochem 939 (2010) 112.
- [22] G. Qiu, M. Wang, G. Wang, J. Mol. Struct. Theochem 861 (2008) 131.
- [23] J. Maccarrone, C.R. Lederhos, G. Torres, C. Betti, F. Coloma-Pascual, M. E. Quiroga, J.C. Yoria, Appl. Catal. A 441–442 (2012) 90.
- [24] W. Bouderbala, A. Boudjahem, A. Soltani, Mol. Phys. 112 (2014) 1789.
- [25] X.-J. Ren, B.-X. Li, Physica B 405 (2010) 2344.
- [26] N.S. Venkataramanan, A. Suvitha, R. Note, Y. Kawazoe, J. Mol. Struct. Theochem 902 (2009) 72.
- [27] L. Guo, J. Alloys Compd. 527 (2012) 197.
- [28] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03. Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [30] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- [31] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3026.
- [32] T.J. Cundari, W.J. Stevens, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5555.
- [33] N.S. Venkataramanan, J. Mol. Struct. Theochem 856 (2008) 9.
- [34] J. Du, H. Wang, G. Jiang, J. Mol. Struct. Theochem 817 (2007) 47.
- [35] Z. Fu, G.W. Lemire, G.A. Bishea, M.D. Morse, J. Chem. Phys. 93 (1990) 8420.
- [36] M.F. Cai, T.P. Dzugas, V.E. Bondybey, Chem. Phys. Lett. 155 (1989) 43.
- [37] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 49th edition, R.C. Weast (ed.), CRC, Cleveland, 1969.
- [38] Y. Ouyang, P. Wang, P. Xiang, H. Chen, Y. Du, Comput. Theor. Chem. 984 (2012) 68.
- [39] S. Lin, B. Strauss, A. Kant, J. Chem. Phys. 51 (1969) 2282.
- [40] J. Ho, K.M. Ervin, M.L. Polak, M.K. Gilles, W.C. Lineberger, J. Chem. Phys. 95 (1991) 4845.
- [41] J.M. Seminario, A.G. Zacaria, M. Castro, Int. J. Quantum Chem. 61 (1997) 515.
- [42] T. Nakao, D.A. Dixon, H. Chen, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12665.
- [43] L.G.M. Petterson, C.W. Bauschlicher Jr., T. Halicioglu, J. Chem. Phys. 87 (1987) 2205.
- [44] H. Fengyou, Z. Yongfang, L. Xinying, L. Fengli, J. Mol. Struct. Theochem 807 (2007) 153.
- [45] Y. Ouyang, H. Chen, X. Zhang, Theor. Chem. Acc. 115 (2006) 32.
- [46] Y. Yin, S. Yu, W. Zhang, H. Ye, J. Mol. Struct. Theochem 902 (2009) 1.
- [47] S. Erkok, H. Oymak, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 12118.
- [48] R. Ahlrichs, S.D. Elliott, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 13.
- [49] M.-M. Zhong, X.-Y. Kuang, Z.-H. Wang, P. Shao, L.-P. Ding, J. Mol. Model. 19 (2013) 263.