

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur**  
**Université de Guelma**

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

**Mémoire du Projet de fin d'étude**  
**2<sup>ème</sup> année master**



**Spécialité : Chimie physique**

*Présenté par :*

**BENASSOU Imane**

---

---

**Réactivité et propriétés électroniques des clusters  
binaires GaMo**

---

---

**Sous la Direction de :**

**Pr. A. Boudjahem**

**Juillet 2021**

# Remerciements

*Je remercie tout d'abord DIEU le tout puissant de m'avoir donné la santé, la patience, la puissance et la volonté pour réaliser ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour le Pr. Abdel-Ghani Boudjahem professeur de l'université 8 Mai 1945 Guelma, mon encadreur de mémoire, pour sa confiance et soutien permanent. Un très grand Merci à lui pour ses encouragements, ses conseils et son intérêt porté à mon travail. J'ai beaucoup apprécié son enthousiasme et sa bonne humeur.*

*Je remercie particulièrement Dr. Meryem Dardare pour toutes leurs aides et conseils précieux ainsi que pour leurs disponibilités.*

*Mes sincères et vifs remerciements sont adressées aux membres du jury pour cet intérêt manifesté à l'égard de mon thème de recherche , en voulant l'examiner et en l'enrichissant par leurs remarques et propositions très bénéfiques à plus d'un titre.*

*Je remercie chaleureusement tous mes collègues, devenus amis, et avec qui j'ai partagé de bons moments.*

*Et comme on garde le meilleur pour la fin, je remercie mes parents et mon frère qui n'ont jamais cessé de me soutenir pendant toutes mes années d'études et mes bien chères sœurs. Cette thèse est l'aboutissement de mon cursus universitaire et le fruit de leurs sacrifices. Je ne vous remercierai jamais assez.*



# Dédicaces

*Je dédie ce travail*

*Au nom du dieu le clément et le miséricordieux louange à ALLAH le tout puissant*

*À ma merveilleuse famille*

*À mes très chers parents pour leurs soutien, leur amour. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments d'amour et de respect envers vous. Vous êtes la source de ma motivation et je ne suis que la projection de vos sacrifices, tendresse et amour inconditionnel tout au long des années passées, Que Dieu vous procure bonne santé et très longue vie.*

*À mes très chères et adorables sœurs Que Dieu vous garde afin que votre regard puisse suivre ma destinée !*

*À mon cher frère qui a été toujours présent pour moi ! En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

*À tous mes amis, et tous ceux qui me sont chers, qui occupent une place dans mon cœur.*

*À toute la promotion Master 2 Chimie Physique*

*À tous ceux, qui de près ou de loin m'ont aidé à mener à bon terme la réalisation de ce travail.*

*Avec toute mon affection !*



## **Résumé**

La stabilité, réactivité et propriétés électroniques des clusters binaires GaMo ont été étudiés en utilisant la méthode TPSS/SDD. La stabilité a été étudiée en termes des énergies de liaisons ( $E_b$ ), l'énergie de fragmentation, la différence d'énergie au second ordre et les écarts énergétiques HOMO-LUMO ( $E_g$ ). Les résultats obtenus pour les clusters GaMo révèlent que les clusters  $Ga_3Mo$ ,  $Ga_4Mo$  et  $Ga_6Mo$  sont plus stables que tous les autres clusters. Un écart plus important entre HOMO et LUMO a été observé pour le cluster  $Ga_6Mo$  (1.1 eV), indiquant une grande stabilité chimique pour ce cluster. Les calculs du magnétisme montrent que les moments magnétiques des clusters GaMo varient entre 0.09 et 1  $\mu_B$ /atome et l'orbital 3d de l'atome de molybdène joue un rôle crucial dans le magnétisme des clusters GaMo.

**Mots clés** : DFT, les clusters GaMo, stabilité, l'écart énergétique HOMO-LUMO, propriétés électroniques et catalytiques.

## **Abstract**

The stability, reactivity and electronics properties of binary clusters GaMo were investigated by using the TPSS/SDD methods. The stability has been studied in terms of the binding energies ( $E_b$ ), the fragmentation energies ( $E_f$ ), second-order difference of energies and the HOMO-LUMO gap energies ( $E_g$ ). The obtained results for the GaMo clusters reveal that the  $Ga_3Mo$ ,  $Ga_4Mo$  and  $Ga_6Mo$  clusters are found to be more stable than the other clusters. Higher HOMO-LUMO gap was observed for  $Ga_6Mo$  cluster (1.1eV), indicating a great chemical stability compared to other studied clusters. The magnetism calculations of GaMo clusters indicate that the magnetic moments vary between 0.09 and  $1\mu_B$ /atom, and the orbital 3d of the Mo atom plays a crucial role in the magnetism of the GaMo clusters.

**Key words:** DFT, GaMo clusters, stability, HOMO-LUMO energy gaps, electronic, catalytic properties.

## ملخص

في هذه الأطروحة قمنا بدراسة الاستقرار، التفاعلية و الخصائص الالكترونية للنانو جسيمات GaMo باستعمال طريقة TPSS/SDD. الاستقرار تمت دراسته اعتمادا على تحليل طاقات الربط، طاقات التفكك، فرق الطاقات من الدرجة الثانية و فجوات الطاقة HOMO-LUMO. تكشف النتائج لنانو جسيمات GaMo التي تم الحصول عليها أن النانو جسيمات Ga<sub>3</sub>Mo و Ga<sub>4</sub>Mo و Ga<sub>6</sub>Mo أكثر استقرارا من جميع النانو جسيمات الأخرى. لوحظت فجوة (HOMO-LUMO) أعلى في النانو جسيمات Ga<sub>6</sub>Mo (1.1 إلكترون فولت) مما يشير إلى ثباتها الكيميائي العالي. تظهر الحسابات المغناطيسية أن العزم المغناطيسي يتراوح من 0.09 و 1 ( $\mu_B/\text{atome}$ ). يلعب المدار 3d دورا مهما في العزم المغناطيسي لنانو جسيمات GaMo.

**الكلمات المفتاحية :** DFT ، النانو جسيمات GaMo ، الاستقرار ، فجوات الطاقة ، HOMO-LUMO ، الخصائص الالكترونية و التفاعلية.



# Table des matières

Résumé .....	i
Liste des figures .....	vi
Liste des tableaux .....	v
Liste des abréviations .....	vi
Introduction générale .....	1
Référence .....	2
<b>Chapitre I : Généralité et les méthodes de la chimie quantiques.....</b>	<b>4</b>
<b>Partie A. Aperçu sur le cadre théorique .....</b>	<b>5</b>
1.1. Fondements théoriques de la DFT.....	5
1.1.1. Hamiltonien et densité électronique .....	6
1.1.2. Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	6
1.1.3. Les équations de Kohn-Sham.....	10
1.1.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	11
1.2. Différentes fonctionnelles d'échange-corrélation.....	14
1.2.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	14
1.2.2. Fonctionnelle GGA et meta-GGA.....	15
1.2.3. Fonctionnelle hybrides.....	16
1.2.4. Fonctionnelles hybride à séparation de portée.....	17
1.2.5. DFT-Dispersion.....	18
1.3. Méthode d'analyse de la fonction d'onde.....	18

# Table des matières

1.3.1. Méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction.....	19
1.3.2. L'analyse NBO.....	19
1.3.2.1. Les orbitales naturelles NAO et NBO .....	20
1.3.2.2. Analyse de population naturelle (NPA).....	22
1.3.3. Analyse de population de Mulliken.....	23
1.3.4. Le moment dipolaire.....	24
1.3.5. Les Orbitales Frontière HOMO-LUMO.....	24
<b>Partie B : Généralité sur les clusters .....</b>	<b>26</b>
2.1. Introduction.....	26
2.2. Naissance du terme « cluster » et définition .....	26
2.3. Classification des clusters.....	27
2.3.1. Classification suivant leurs liaisons chimiques.....	27
2.3.2. Classification suivants leurs tailles.....	28
2.4. Propriétés physico-chimiques des clusters.....	28
2.4.1. Propriétés électroniques.....	28
2.4.1.1. Energie d'ionisation.....	28
2.4.1.2. Affinité électronique.....	29
2.5. Réactivité chimique des clusters.....	29
2.6. Propriétés magnétique.....	29

# *Table des matières*

Référence.....	30
<b>Chapitre II Réactivité et propriétés électroniques des clusters binaires GaMo.....</b>	<b>33</b>
II.1 Introduction.....	34
II.2. Méthode de calcul.....	37
II.3. Géométries des clusters Ga <sub>n</sub> Mo (n = 2-10).....	38
II.4. Stabilité et propriétés électroniques des clusters GaMo.....	44
II.5. Réactivité des clusters GaMo.....	49
II.6. Transfert de charge et propriétés magnétiques des clusters GaMo.....	50
II.7. Conclusions.....	52
Référence .....	53
Conclusion générale.....	58

# Liste des figures

## Chapitre I

- Figure 1.1.** Schéma représentant le cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham ..... 13
- Figure 1.2.** Approximation des orbitales frontières HOMO-LUMO ..... 25

## Chapitre II

- Figure II.1.** Les géométries des clusters binaires  $\text{Ga}_n\text{Mo}$  ( $n = 2-7$ )..... 41
- Figure II.2.** Les géométries des clusters binaires  $\text{Ga}_n\text{Mo}$  ( $n = 8-10$ ).....44
- Figure II.3.** Variation l'énergie de liaison ( $E_b$ ) par atome en fonction de la taille des clusters  $\text{GaMo}$ ..... 45
- Figure II.4.** Variation de  $\Delta^2E$  en fonction de la taille des clusters  $\text{GaMo}$ ..... 46
- Figure II.5.** Variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille des clusters  $\text{GaMo}$ ..... 47
- Figure II.6.** Dureté chimique des clusters binaires  $\text{Ga}_n\text{Mo}$  ( $n=2-10$ ).....49
- Figure II.7.** Variation du moment magnétique ( $\mu_T$ ) en fonction de la taille du cluster..... 51

# Liste des tableaux

## Chapitre II

<b>Tableau II.1.</b> Longueur de liaison ( $R_e$ ), fréquence de vibration ( $\omega$ ) et l'énergie de liaison ( $E_b$ ) pour le dimer $Ga_2$ .....	37
<b>Tableau II.2.</b> Le groupe de symétries (PG), l'état électronique (ES), l'énergie relative ( $\Delta E$ ), l'énergie de liaison par atome ( $E_b$ ), la longueur de liaison moyenne ( $R_{Ga-Mo}$ ) et le moment dipolaire ( $\beta$ ) des clusters GaMo.....	38
<b>Tableau II.3.</b> L'énergie de gap HOMO-LUMO ( $E_g$ ), potentiel d'ionisation (IP) et affinité électronique (EA) des clusters GaMo les plus stables.....	48
<b>Tableau II.4.</b> La fonction de Fukui électrophile ( $f_k^-$ ) pour les clusters GaMo.....	50
<b>Tableau II.5.</b> Charges (q) et moments magnétiques des clusters GaMo.....	51

# Liste des abréviations

DFT	Density Functional Theory
KS	Kohn Sham
LDA	Local Density Approximations
LSDA	Local Spin Density Approximations
LSD	Local Spin Density
GGA	Generalized Gradient Approximation
VSERR	Valence Shell Electron Pair Repulsion
NAO	Natural Atomic Orbital
VB	Valence Bond
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
OM	Orbitale Moléculaires
NHO	Natural Hybrid Orbitals
SCF	Self Consistent Field
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
EIV	Energie d'ionisation vertical
AEV	Energie de l'affinité électronique verticale
CT	Energie de transfert de charge
ES	Energie d'interaction électrostatique
DEF	Energie de déformation
HF	Méthode Hartree-fock
$E_g$	Ecart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante
$E_b$	Energie de liaison par atome (eV/atome)
$\Delta^2E$	La différence d'énergie du second ordre
$\Delta E_f$	L'Energie de Fragmentation
$\eta$ :	La Dureté Chimique
NPA	Natural Population Analysis

# **Introduction Générale**

# Introduction générale

Les clusters métalliques sont d'un intérêt crucial tant d'un point de vue fondamental que pour leur fort potentiel technologique. La réduction de la taille vers l'échelle nanométrique va en effet induire de nouvelles propriétés, différentes de celles connues dans le massif. Les nanoparticules métalliques (clusters) offrent ainsi de multiples applications dans le domaine de la catalyse, du magnétisme, de l'optique ou encore dans le biomédical.

Les clusters de par leurs propriétés souvent inhabituelles, ont suscité un grand intérêt dans différents domaines de la chimie, la description de leur structure a depuis longtemps fasciné les chimistes et leur a inspiré de nombreuses théories cherchant à rationaliser leur arrangement en fonction de leur mode de liaison.

Les clusters de métaux de transition font l'objet d'une attention particulière en raison de leur intérêt en catalyse, en spectroscopie et aussi en nanochimie, ils forment, en outre des objets idéaux pour l'étude des liaisons métal-métal. Par conséquent, la rationalisation de leur géométrie en fonction de leur compte électronique permet de définir une démarche quant à l'élaboration de nouveaux matériaux.

Les études expérimentales et théoriques sur les clusters métalliques sont très importantes pour une meilleure compréhension des propriétés chimiques et physiques, y compris l'effet du phénomène de catalyse et d'adsorption [1-11]. Les clusters métalliques ont également un potentiel important en tant que catalyseurs très actifs et sélectifs pour divers réactifs [12-17].

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 [18-32]. Concernant les études expérimentales, le dopage des clusters monométalliques avec d'autres métaux peuvent modifier fortement les propriétés structurales et catalytiques des clusters purs [20-21]. La réactivité et la sélectivité des nanoclusters dopés sont souvent améliorées [22-23]. 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 [24-25,31-32].

En générale, il a été démontré que le dopage des clusters purs avec d'autres espèces améliore les propriétés physico-chimiques des clusters binaires.

Nous nous sommes donc intéressés à l'étude des clusters binaires à base de gallium, qui sont utilisés dans de nombreuses réactions catalytiques, spécialement dans les réactions de l'hydrogénation sélective du CO<sub>2</sub> en méthanol [33-35]. En revanche, l'étude théorique des

clusters GaMo permet donc d'interpréter et de comprendre les résultats expérimentaux existant, elle permet aussi d'étudier des propriétés difficilement accessibles par l'expérimentation. Pour cette raison nous avons effectué une étude théorique des clusters purs de gallium et dopés avec d'autres métaux de transition en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/ TPSS/SDD), qui est désormais devenue un outil théorique puissant pour étudier et expliquer les propriétés physique des systèmes nanométrique [36-37]. Les réactivités électroniques et magnétique de ces clusters (GaMo) ont été calculées et analysées. La conclusion tirée de cette étude théorique est rapportée à la fin du manuscrit.

Ce dernier est présenté en deux chapitres et une conclusion générale. Consacré aux généralités et les méthodes de la chimie quantiques tout en réservant une attention particulière pour la méthode DFT. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les résultats obtenus de la réactivité et les propriétés électroniques des clusters binaires GaMo. Enfin le manuscrit se termine par une conclusion générale en rappelant les principaux résultats qui ont été obtenus dans notre étude de recherche.

#### Référence :

- [1] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5214-5222.
- [2] G. Ping, Z. Ji Ming, Z. Pei, Z. Lin-Lin, R. Zhao Yu, *Chin. Phys. B* 19 (2010) 083601.
- [3] X. J. Feng, T. T. Cao, L. X. Zhao, Y. M. Lei, Y. Luo, *Eur. Phys. J. D* 50 (2008) 285-288.
- [4] M. A. Tafoughalt, M. Samah, *Phys. B* 407 (2012) 2014-2024.
- [5] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, *Transition. Metal. Chem.* 36 (2011) 163-169.
- [6] W. Song, W. C. Lu, C. Z. Wang, K. M. Ho, *Comput. Theor. Chem.* 978 (2011) 41-46.
- [7] S. K. Nayak, S. E. Weber, P. Jena, K. Wildberger, R. Zeller, P. H. Dederichs, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8849-8854.
- [8] W. Bouderbala, A. Boudjahem, A. Soltani, *Mol. Phys.* 112 (2014) 1789-1798.
- [9] D. J. Harding, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, S. P. Neville, T. R. Walsh, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 214304.
- [10] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Bettahar, *Catal. Lett.* 97 (2004) 177-183.
- [11] M. R. Beltran, F. B. Zamudio, V. Chauhan, P. Sen, H. Wang, Y. Jae, Ko, K. Bowen, *Eur. Phys. J. D* 67 (2013) 63-71.
- [12] X. Quek, Y. Guan, E. J. Hensen, *Catal. Today.* 183 (2012) 72-78.
- [13] C. Zhao, H. Wang, C. Xiao, X. Mu, P. Dyson, Y. Kou, *J. Catal.* 250 (2007) 33-40.

- [14] J. A. Baeza, L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez, *Chem. Eng. J* 240 (2014) 271-280.
- [15] F. Nador, Y. Moglie, C. Vitale, M. Yus, F. Alonso, G. Radivoy, *Tetrahedron*. 66 (2010) 4318-4325.
- [16] C. H. Tu, A. Q. Wang, M. Y. Zheng, X. D. Wang, T. Zhang, *Appl. Catal. A* 297 (2006) 40-47.
- [17] D. Li, Y. Cai, C. Chen, X. Lin, L. Jiang, *Fuel*. 184 (2016) 382-389.
- [18] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, *J. Indust. Eng. Chem.* 18 (2012) 303-308.
- [19] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, *Transition. Metal. Chem.* 36 (2011) 163-169.
- [20] Z. J. Wu, *Chem. Phys. Lett.* 406 (2005) 24-28.
- [21] A. Boudjahem, W. Bouderbala, M. Bettahar, *Fuel. Process. Technol.* 92 (2011) 500-506.
- [22] X. Yang, D. Chen, S. Liao, H. Song, Y. Li, Z. Fu, Y. Su, *J. Catal.* 291 (2012) 36-43.
- [23] Z. Suo, C. Ma, W. Liao, M. Jin, H. Lv, *Fuel. Process. Technol.* 92 (2011) 1549-1553.
- [24] S. Shetty, S. Pal, D.G. Kanhere, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 7288-7296.
- [25] T. Baruah, S.A. Blundell, R.R. Zope, *Phys. Rev. A* 64 (2001) 043202-0432208.
- [26] M. Che, C.O. Bennett, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55-172.
- [27] A. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel, M. Bettahar, *C.R. Chimie.* 13 (2010) 1433-1439.
- [28] J.F. Sholten, A.P. Pijpers, A.M.L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1985) 151-206.
- [29] D. Duprez, J. Barbier, Z. Ferhat-Hamida, M. Bettahar, *Appl. Catal.* 12 (1984) 219-225.
- [30] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Bettahar, *J. Catal.* 221 (2004) 325-334.
- [31] D.C. Douglass, J.P. Bucher, L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 6341-6344.
- [32] T. Taniyama, E. Otha, T. Sato, *Europhys. Lett.* 38 (1997) 195-200.
- [33] D. Chiavassa, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 204-212.
- [34] S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.* 226 (2004) 410-421.
- [35] S.E. Collins, J.J. Delgado, C. Mira, J.J. Calvino, S. Bernal, D.L. Chiavassa, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.* 292 (2012) 90-98.
- [36] X.J. Feng, T.T. Cao, L.X. Zhao, Y.M. Lei, Y. Luo, *Eur. Phys. J.* 50 (2008) 285-288.
- [37] I. Efremenko, M. Sheintuch, *Surf. Sci.* 414 (1998) 148-158.

# **Chapitre I**

## Généralité et les méthodes de la chimie quantique

## Partie A : Aperçu sur le cadre théorique

### 1.1. Fondements théoriques de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [1]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [2], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(\mathbf{r})]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [3] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie.

La notation d'une fonctionnelle est  $F[f(\mathbf{r})]$ , où  $\mathbf{r}$  est une variable de la fonction  $f$ . La dérivée fonctionnelle est la quantité  $\frac{\delta F}{\delta f}$  telle que :

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} d\mathbf{r} + \dots \quad (1.1)$$

L'équation (1.1) représente la série coupée jusqu'au terme linéaire de  $\delta\rho$ . Il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe  $v(\mathbf{r})$ . La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de densité électronique.

### 1.1.1. Hamiltonien et densité électronique

En dehors du fait que la densité est une notion intuitive, quel est l'intérêt d'utiliser  $\rho$  dans l'optique de résoudre l'équation de Schrödinger ? Le seul paramètre « électronique » présent dans l'hamiltonien du système  $\hat{H}$  ( $\hat{H} = E\psi$ ) est le nombre total d'électrons  $N_e$ . Or, comme on vient de le voir, ce nombre est lié de manière simple à la densité électronique.

Les termes  $\hat{T}$  et  $\hat{V}_{ee}$  peuvent donc être réécrits en fonction de la densité électronique<sup>1</sup> :

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \int \Delta^2 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\mathbf{r}' = \mathbf{r} \, d\mathbf{r}$$

$$\hat{V}_{ee} = \iint \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

Dans le formalisme de la DFT, les électrons interagissent entre eux et avec un potentiel externe, ici créé par la présence des noyaux atomiques. Dans l'hamiltonien  $\hat{H}$ , ce potentiel intervient dans le terme  $\hat{V}_{ne}$ . En effet, ce terme  $\hat{V}_{ne}$  peut-être réécrit de la façon suivante :

$$\hat{V}_{ne} = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

Où  $v(\mathbf{r})$  est le potentiel ressenti par l'électron, fonction de la position et de la charge des noyaux atomiques :

$$v(\mathbf{r}) = - \sum_{K=1}^{Nn} \frac{Z_K}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_K|}$$

Le potentiel externe  $v$  correspondant à l'ensemble des paramètres définissant le système, s'il est possible d'associer à ce potentiel, quel qu'il soit, une unique densité électronique, alors  $\hat{H}$  sera fonction de cette densité électronique. La densité électronique étant une fonction de l'espace, on dit alors que l'hamiltonien du système est **une fonctionnelle de la densité**.

### 1.1.2. Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [4-5] ont établi une approche qui prolonge et consolide la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. Elle s'applique à tout système contenant un nombre important de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe  $V(\mathbf{r})$ .

<sup>1</sup> Nous travaillerons dans ce chapitre en unités atomiques.

### Premier théorème

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien  $H$  de la forme de celui utilisé en avant, le potentiel externe  $v(r)$  est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho(r)$  du système. Comme  $\rho(r)$  détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que  $\rho(r)$  est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres  $\Psi$  de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système, si  $N$  est le nombre d'électrons du système, on a que :

$$\int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = N$$

Connaissant la densité électronique  $\rho(r)$  d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale  $E_v[\rho]$ . Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho] = \int \rho v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (1.2)$$

Où  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques, elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié.

La connaissance de  $F_{HK}[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

### Deuxième théorème

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_v[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , telle que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = N$

On a toujours  $E_v[\rho] < E_v[\tilde{\rho}]$ . La condition pour qu'une fonctionnelle telle que  $E_v[\rho]$  admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0$$

La relation  $\delta E_v = 0$  est donc vérifiée si :  $\int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser  $E_v[\rho]$  avec la contrainte

$$\int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = N.$$

On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N$$

La contrainte devient  $G[\rho] = 0$ , et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire  $A[\rho]$  telle que :

$$A[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho]$$

Où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho d\mathbf{r} = 0$$

Soit

$$\delta \{E_v[\rho] - \mu [\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N]\} = 0$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de  $A[\rho]$  :

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \{E_v[\rho] - \mu [\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N]\} = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} [\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}] = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de  $\delta A[\rho]$ , il vient

$$\delta A[\rho] = \int \left[ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho d\mathbf{r} = 0$$

$\Leftrightarrow$

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho d\mathbf{r} = \int \mu \delta \rho d\mathbf{r}$$

$\Leftrightarrow$

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = \mu \tag{1.3}$$

Et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de  $E_v[\rho]$ . D'après les équations (1.1) et (1.2),

Il vient :

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (1.3), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (1.4)$$

Où la quantité  $\mu$  est appelée « **potentiel chimique** » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ , et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

### Formulation de la recherche par contrainte

Calculer la densité électronique de l'état fondamental en connaissant sa fonction d'onde est un problème trivial. Par contre, plusieurs fonctions d'onde différentes peuvent conduire à la même densité. Dès lors, connaissant la densité électronique de l'état fondamental, comment trouver la fonction d'onde correspondante ?

La réponse est donnée par la recherche par contrainte établie par Levy [6] qui généralise le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn. Le principe variationnel établit que :

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

Cette minimisation peut être réalisée en deux temps :

$$E = \min_{\rho} [\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | H | \Psi \rangle]$$

Ainsi, on cherche les fonctions d'onde conduisant à cette densité et minimisant l'énergie parmi toutes les densités électroniques. On montre alors que le problème peut s'exprimer en fonction de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$E = \min_{\rho} \left[ \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \right]$$

Avec :

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle$$

Où  $V_{ee}$  est l'énergie d'interaction interélectronique.

La relation ci-dessus propose une recherche par contrainte de la densité électronique : la recherche de la fonction d'onde de l'état fondamental se fait uniquement parmi les fonctions d'onde conduisant à la densité  $\rho$ . Par conséquent, la fonctionnelle  $F$  minimise la valeur

moyenne des opérateurs d'énergie  $T+V_{\text{e}}$  pour toutes les fonctions d'essai  $\Psi$  décrivant la densité  $\rho$ .

### 1.1.3. Les équations de Kohn-Sham

Pour appliquer le formalisme DFT, il faut une bonne approximation de la fonctionnelle  $F[n(\mathbf{r})]$ . L'approximation correcte de Kohn-Sham (KS) [7] consiste à remplacer le problème du système original à plusieurs corps par un système de particules indépendantes auxiliaires qui aura la même densité d'état fondamental mais sera plus facile à résoudre. L'avantage principal de cette approximation est qu'elle permet de calculer l'énergie cinétique de la manière la plus simple. Elle fournit clairement une image des systèmes électroniques interagissant avec une particule. Cette méthode a été introduite en 1965 et Kohn a reçu le prix Nobel de chimie en 1998, avec John Pople.

L'Hamiltonien auxiliaire indépendant est :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

Afin d'évaluer l'énergie cinétique d'un système à  $N$  particules indépendantes, ils ont obtenu le potentiel correspondant  $V_{KS}(\mathbf{r})$ , en résolvant le système à un électron de  $N$  équations de Schrödinger:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

Chacune des  $N$  orbitales  $\psi_i(\mathbf{r})$  a un électron avec les valeurs propres les plus basses  $\varepsilon_i$ , avec la densité :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.7)$$

La condition de normalisation est  $N = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$  (1.8)

L'énergie cinétique des particules indépendante  $T_s[\rho(\mathbf{r})]$  des particules non-interactives est

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.9)$$

La fonctionnelle universelle  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.10)$$

Où  $E_H[\rho(\mathbf{r})]$  représente l'énergie électrostatique classique des électrons,

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.11)$$

Et  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation.

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Où  $V_H(\mathbf{r})$  est le potentiel de Hartree  $V_H(\mathbf{r})$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.13)$$

Et  $V_{XC}(\mathbf{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation donné par :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.14)$$

Les équations (1.12), (1.13) et (1.14) sont les équations de KS. Ces équations sont auto-cohérentes car  $V_{XC}(\mathbf{r})$  dépend de la densité.

La définition de l'énergie fonctionnelle  $E_{XC}$  est

$$E_{XC}(\mathbf{r}) = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{int}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.15)$$

Où  $T_s[\rho(\mathbf{r})]$  et  $E_{int}[\rho(\mathbf{r})]$  représentent respectivement les énergies cinétiques et d'interaction électron-électron du système.

#### 1.1.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

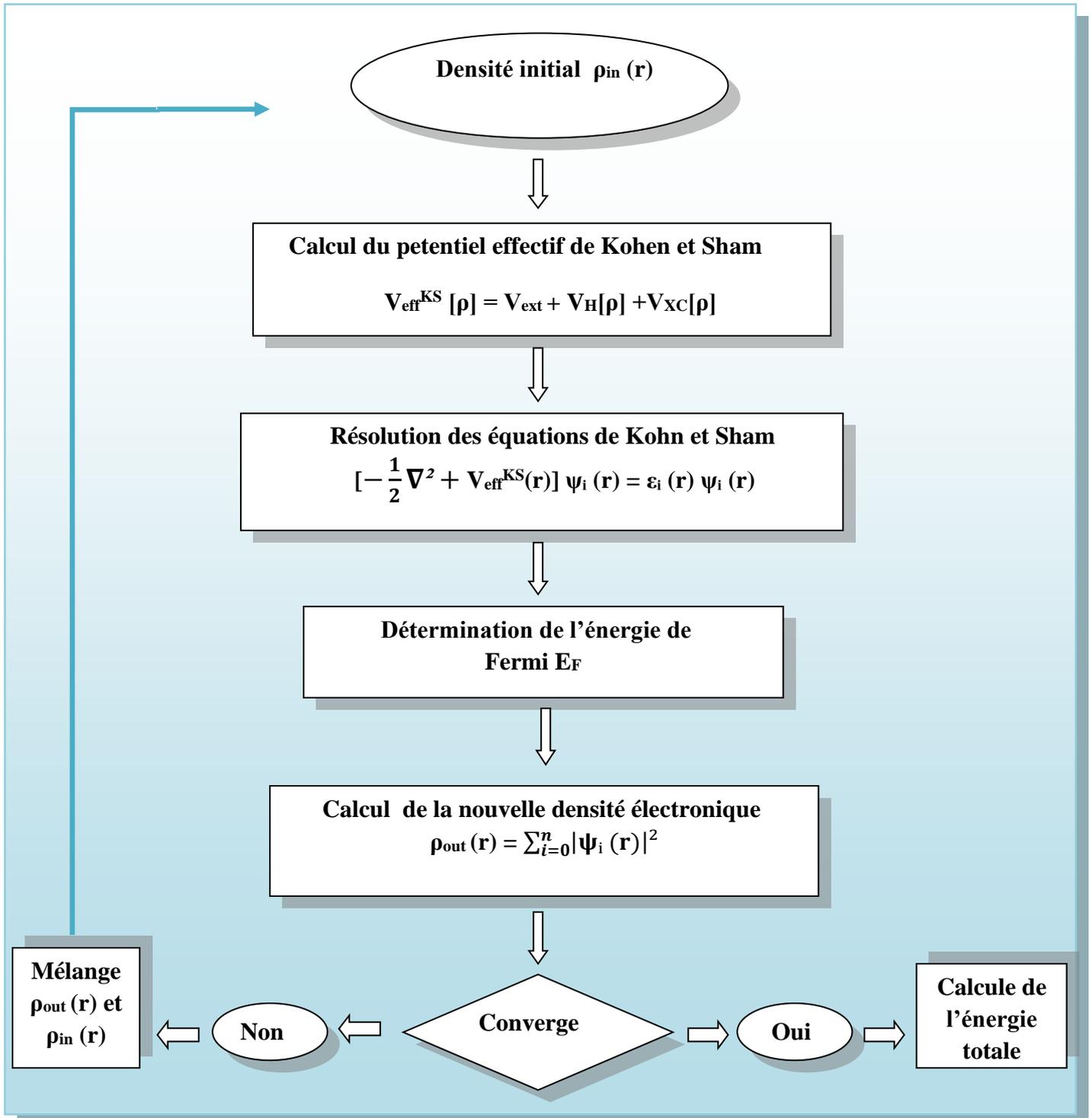
En utilisant des méthodes de particules indépendantes, les équations KS fournissent un moyen d'obtenir la densité et l'énergie exactes de l'état fondamental d'un système de matière condensée. Les équations KS doivent être résolues de manière cohérente car le potentiel KS effectif  $V_{KS}$  et la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  sont étroitement liés. Ceci est généralement effectué numériquement à l'aide de certaines itérations auto-cohérentes, comme illustré à la **Fig.1**.

Le processus commence par une densité électronique initiale, généralement une superposition de densité électronique atomique, puis le potentiel KS efficace  $V_{KS}$  est calculé et l'équation KS est résolue avec des valeurs propres et des fonctions d'onde, une nouvelle densité électronique est ensuite calculée à partir des fonctions d'onde. Après cela, les conditions auto-cohérentes sont vérifiées.

Les conditions auto-cohérentes peuvent être le changement de l'énergie totale ou de la densité électronique de l'itération précédente ou la force totale agissant sur les atomes est inférieure à une petite quantité choisie ou une combinaison de ces conditions individuelles.

Si la cohérence n'est pas atteinte, la densité électronique calculée sera mélangée avec la densité électronique des itérations précédentes pour obtenir une nouvelle densité électronique. Une nouvelle itération commencera avec la nouvelle densité électronique. Ce processus continue jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte. Une fois l'auto-consistance atteinte, différentes quantités peuvent être calculées, dont l'énergie totale, les forces, les contraintes, les valeurs propres, la densité électronique des états, la structure de la bande, etc....

L'étape la plus consommatrice de temps dans l'ensemble du processus consiste à résoudre les équations KS avec un potentiel KS donné par  $V_{KS}$ .



**Figure 1.1.** Schéma représentant le cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham

## 1.2. Différentes fonctionnelles d'échange-corrélation

Plusieurs approximations sont à l'origine du succès de la DFT. Elles traitent toutes de la fonctionnelle d'échange-corrélation, elles sont généralement notées, en pratique, par un groupe de lettres désignant les initiales des auteurs dont la première partie est relative à la méthode de calcul du terme d'échange et la deuxième, celle du terme de corrélation.

### 1.2.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La principale difficulté dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale de la densité, dite LDA (de l'anglais Local Density Approximation), est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. Elle consiste à considérer la fonctionnelle de densité en un point comme localement définie et constante. On la définit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.16)$$

L'approximation LDA découle du modèle d'un gaz d'électrons uniforme où le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  représente l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz uniforme de densité  $\rho(\mathbf{r})$  qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (1.17)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$  proposé par Dirac [8-9] est connu exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.18)$$

Pour l'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ , aucune forme analytique exacte n'est connue. Plusieurs paramétrisations ont été proposées, les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [10] et Perdew et Wang [11], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs [12]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [13]. Cette approximation a été étendue aux systèmes sans contraintes de spin. Elle est connue sous le nom LSDA ou LSD (de l'anglais Local Spin Density Approximation). La

fonctionnelle d'échange–corrélation dans ce cas, sépare les densités de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Elle s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.19)$$

En pratique, cette approximation surestime les énergies de liaisons et a donc tendance à raccourcir les longueurs de liaison. Elle reste, cependant, efficace et fournit de bonnes propriétés pour les atomes et les molécules.

### 1.2.2. Fonctionnelle GGA et meta-GGA

Les fonctionnelles de type LDA ne donnent pas de très bons résultats pour un système chimique<sup>2</sup>: considérer la densité électronique comme uniforme pour un tel système est une approximation très grossière. Pour prendre en compte l'inhomogénéité du nuage électronique dans le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation, il convient donc d'introduire une dépendance en le gradient de la densité dans le calcul de  $\varepsilon_{xc}$ .

Les fonctionnelles présentant une telle forme sont dites comme suivant l'approximation du gradient généralisée (GGA). En général, le gradient est introduit sous la forme d'un terme correctif à la densité d'énergie LSDA :

$$\varepsilon_{xc}^{\text{GGA}} = \varepsilon_{xc}^{\text{LSDA}} + \Delta \varepsilon_{xc} \left[ \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \right]$$

Des fonctionnelles d'échange, ajustées sur des résultats expérimentaux à travers la présence de paramètres empiriques<sup>3</sup>, ont alors été développées : on peut citer par exemple la fonctionnelle de Becke, notée B<sup>4</sup> ou la fonctionnelle de Perdew et Wang, notée PW91<sup>5</sup>.

D'autres fonctionnelles d'échange, qui ne comportent aucun paramètre lié à l'expérience mais dont la forme est fondée sur des considérations théoriques, existent, comme par exemple la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (notée PBE)<sup>6</sup>.

De la même façon, des fonctionnelles de corrélation incluant des paramètres (comme la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr LYP<sup>7</sup>) ou sans paramètres (comme PW91<sup>8</sup>) ont été développées. Certaines fonctionnelles de corrélation portent le même nom que des fonctionnelles d'échange, car elles ont été développées par les mêmes groupes. Par exemple,

<sup>2</sup>J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55, 16, 1665

<sup>3</sup>On ne peut plus alors parler véritablement de procédé *ab initio*, mais la dénomination « DFT semi-empirique » est employée pour d'autres cas plus particuliers.

<sup>4</sup>A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 6, 3098

<sup>5</sup>J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 4978

<sup>6</sup>J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 18, 3865.

PBE désigne également une fonctionnelle de corrélation<sup>9</sup>.

En pratique, pour effectuer un calcul utilisant une fonctionnelle, on choisit une combinaison d'une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. On a par exemple accès à la fonctionnelle GGA « BLYP » associant la fonctionnelle d'échange GGA B et la fonctionnelle de corrélation GGA LYP.

Les résultats donnés par les fonctionnelles GGA sont en général bien meilleurs que ceux donnés par des fonctionnelles LSDA. Cependant, pour augmenter la précision de la dépendance en densité, des fonctionnelles incluant le laplacien de la densité électronique ont également été développées. Elles sont alors dites « meta-GGA ».

### 1.2.3. Fonctionnelle hybrides

Dans la méthode de Hartree-Fock, le traitement de l'échange est exact mais celui de la corrélation est partiellement omis. Si l'on inclut un terme de corrélation dans le calcul de l'énergie Hartree-Fock, les résultats obtenus sont étonnamment moins bons qu'en GGA où aussi bien l'échange que la corrélation sont traités approximativement. Les fonctionnelles hybrides sont composés d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques déterminés à partir de données expérimentales.

Par exemple, la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [14-15], est une des plus populaire :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a) E_x^{LSDA} + a E_x^{HF} + b \Delta E_x^{B88} + (1 - c) E_c^{LSDA} + C E_c^{LYP} \quad (1.20)$$

Où  $E_c^{LYP}$  est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Parr,  $\Delta E_x^{B88}$  celle d'échange définie par Becke, et les paramètres a, b et c sont déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales. Généralement, les valeurs typiques sont a= 0.20, b = 0.72 et c = 0.81. L'introduction d'échange exact permet d'améliorer les résultats des calculs, même si la fraction d'échange à utiliser dépend du système étudié. Généralement, a = 0.2 est une valeur correcte pour de nombreux systèmes.

<sup>7</sup> C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 2, 785

<sup>8</sup> J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 23, 13244

<sup>9</sup> Introduire 100% d'échange Hartree-Fock en DFT ne serait cependant pas correct, l'échange dit « exact » L'étant vis-à-vis de l'hamiltonien Hartree-Fock, mais pas de l'hamiltonien Kohn-Sham.

#### 1.2.4. Fonctionnelles hybride à séparation de portée

Il est possible de rendre plus complexe la façon dont l'échange Hartree-Fock est introduit dans l'expression de l'énergie d'échange et corrélation en faisant varier le pourcentage d'échange introduit en fonction de la distance interélectronique  $r_{12}$ . Par exemple, la fonctionnelle HSE<sup>10</sup> n'inclut d'échange Hartree-Fock que pour des faibles valeurs de  $r_{12}$ , alors que la fonctionnelle LC- $\omega$ pbe<sup>11</sup> présente de l'échange Hartree-Fock « pur » (à 100%) pour de grandes valeurs de  $r_{12}$ . On doit donc alors introduire un nouveau paramètre dit « de coupure » qui détermine la distance interélectronique pour laquelle l'échange Hartree-Fock apparaît ou disparaît. De telles fonctionnelles sont dites « à séparation de portée » et sont la plupart du temps utilisées pour étudier des types de systèmes précis, comme par exemple des systèmes à transfert de charge.

La DFT permet donc, grâce à un grand nombre de fonctionnelles disponibles, de décrire avec un très bon rapport résultat/temps de calcul l'état fondamental d'un grand nombre de systèmes différents. Depuis ses premiers développements, cette méthode a toujours connu de plus en plus de succès et se présente maintenant comme une méthode de choix et de référence pour tout chimiste théoricien.

Cependant, l'étude de l'état fondamental ne suffit pas à modéliser tous les systèmes et phénomènes chimiques (spectroscopie UV-visible, systèmes magnétiques...). Il est donc nécessaire d'avoir à disposition une méthode permettant une étude précise des transitions électroniques vers les états excités, et des états excités eux-mêmes.

#### 1.2.5. DFT-Dispersion

Récemment, la dispersion a été introduite dans la DFT par Grimme [16] et Head-Gordon dans MP2 [17-18] en corrigeant l'énergie totale. Ces approches traitent la dispersion à l'aide d'une correction empirique de l'énergie en  $C_6R^{-6}$  ou  $R_{ij}$  est la distance interatomique et  $C_6^{ij}$

<sup>10</sup>J. Heyd, G. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2004, 121, 1187-92 ; J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 219906

<sup>11</sup>O.A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 23, 234109.

sont les coefficients de dispersion .L'énergie totale en DFT, par exemple, devient

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (1.21)$$

Où l'énergie de dispersion est définie empiriquement par la loi

$$E_{\text{disp}} = -S_6 \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{att}}(R_{ij}) \quad (1.22)$$

Avec

$$f_{\text{att}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-D(R_{ij}/R_0 - 1)}}$$

Où  $S_6$  et  $D$  sont deux paramètres optimisés respectivement en accord avec la fonctionnelle utilisée et avec la fonction d'atténuation ( $f_{\text{att}}(R_{ij})$ ). Cette dernière est nécessaire pour empêcher la divergence à courte distance . $N$  représente le nombre d'atomes,  $R_0$  est la somme des rayons atomiques de VDW des atomes  $i$  et  $j$ . Les coefficients  $C_6^{ij}$  sont obtenus en faisant la moyenne des valeurs atomiques. Les géométries et les énergies obtenues avec la DFT-D sont en excellent accord avec les méthodes post-HF incluant la dispersion. Par exemple, la fonctionnelle WB97x-D [19], une fonctionnelle de Head-Gordon et de ses collègues, qui inclut une dispersion empirique, inclue également des corrections à longue portée.

### 1.3. Méthode d'analyse de la fonction d'onde

Une fois que l'on a obtenu des solutions précises à l'équation de Schrödinger, il faut pouvoir revenir à leur sens chimique. Il existe plusieurs méthodes pour relier la fonction d'onde et l'énergie, par exemple, la notion de distribution de charge moléculaire ou encore à différents termes d'interactions énergétiques entre fragments d'une même molécule. Nous allons présenter quelques méthodes d'analyse de la fonction d'onde dans cette section.

#### 1.3.1. Méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction

La compréhension et l'interprétation de la liaison chimique en termes d'interaction interatomiques covalentes et électrostatiques est un aspect fondamental de la chimie théorique. De nombreux modèles chimiques comme la méthode VSEPR<sup>12</sup>, la conservation de la symétrie orbitale, la théorie des orbitales frontières, etc...

parlent de liaison covalente et de liaison ionique. Dans l'approche valence-bond (VB), la liaison chimique est analysée en termes ioniques et covalents. Une liaison purement ionique est le résultat d'une attraction 100% électrostatique entre atomes chargés alors qu'une liaison purement covalente est formée entre deux atomes identiques et neutres.

La liaison chimique entre deux atomes différents A-B est le résultat d'interactions de type covalent et de type ionique. Les analyses en terme de liaisons covalente et électrostatique (ou ionique) sont souvent faites sans l'étude explicite des contributions énergétiques à la liaison (électrostatique, polarisation, transfert de charge, échange). La discussion basée sur les électronégativités des atomes ou sur les charges partielles atomiques pourrait être enrichie par le calcul des contributions covalentes et électrostatiques à la liaison. Les méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction sont des méthodes d'analyse quantitative de la structure électronique des complexes et des propriétés qui en découlent (géométrie, réactivité).

### 1.3.2. L'analyse NBO

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la fonction d'onde qui contient toute l'information sur la structure électronique de la molécule. La structure électronique de la molécule est souvent envisagée comme une perturbation de la structure électronique des atomes constitutifs suite à la création de liaisons entre certains atomes. Le chimiste essaie de décrire la structure électronique délocalisée de la molécule à l'aide des blocs constitutifs atomiques pour mettre en évidence les schémas de liaison dans la molécule. Il se pose alors le problème de la partition de l'information moléculaire contenue dans  $\Psi_i$  sur chacun des atomes constitutifs de la molécule.

L'objectif de la méthode NBO est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis :

- ✓ Doublets d'électrons de cœur.
- ✓ Doublets non liant dans la couche de valence.
- ✓ Doublets de liaison résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons

<sup>12</sup> Valence Shell Electron Pair Repulsion

situés dans des orbitales hybrides.

L'information sur laquelle se fait la partition est contenue dans la fonction d'onde moléculaire et par conséquent des écarts à l'idéalité de la structure de Lewis [20] sont attendus et devront pouvoir être décrits par la méthode NBO.

### 1.3.2.1. Les orbitales naturelles NAO et NBO

L'analyse NBO a été proposée par Weinhold et al. [21] 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) [22-23]. La seconde étape du processus NBO (Natural Bond Orbitals) [24-26] consiste à orthogonaliser les orbitales NAO. La dernière étape est une recherche d'orbitaux naturels hybrides, processus qui diagonalise des blocs bi-centriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Ce concept d'orbitales naturelles utilise la matrice densité pour distribuer les électrons dans des orbitales dans le but de calculer des charges et de caractériser des liaisons.

La matrice densité  $\rho$  d'un système à plusieurs centres A, B, C..., peut s'écrire :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Les orbitales naturelles atomiques NAO (Natural Atomic Orbitals) pour l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc  $\rho^{AA}$ , les NAO pour l'atome B sont celles qui diagonalisent le bloc  $\rho^{BB}$  et ainsi de suite. Par définition, les orbitales naturelles  $\phi_i$  sont les fonctions propres de l'opérateur de densité  $\hat{r}$  pour une fonction à N électrons quelconque  $\Psi$  :

$$\hat{r}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.23)$$

Avec

$$\hat{r} = 2 \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (1.24)$$

Cette expression peut être utilisée dans l'évolution des éléments de la matrice  $\Gamma_{jk}$  de l'opérateur dans un ensemble de base d'orbitales atomique  $\{\chi_j\}$

$$\Gamma_{jk} = \langle \chi_j | \hat{\Gamma} | \chi_k \rangle = 2 \sum_{i=1}^{occ} \langle \chi_j | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \chi_k \rangle \quad (1.25)$$

En utilisant l'approximation CLOA-OM pour  $\phi_i$

$$\phi_i = 2 \sum_{j=1} C_{ij} \chi_j \quad (1.26)$$

Pour un ensemble de base orthonormé on obtient :

$$\langle \chi_j | \phi_i \rangle = C_{ij} \quad , \quad \langle \phi_i | \chi_k \rangle = C_{ik}^* \quad (1.27)$$

Les éléments de la matrice  $\Gamma_{kj}$  de l'opérateur de densité

$$\Gamma_{kj} = (D)_{jk} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{jk} C_{ik}^* \quad (1.28)$$

Dans la méthode de Huckel simple l'élément diagonal de matrice densité  $(D)_{jj}$  représente la charge  $\pi$  de l'atome  $j$  et l'élément non diagonale  $(D)_{jk}$  représente l'ordre de liaison entre les atomes  $j$  et  $k$ .

Les NAO  $\phi_i^{(A)}$  de l'atome  $A$  avec une occupation  $n_i^{(A)}$  se réduisent aux orbitales naturelles ordinaires isolées dans la limite de la dissociation, mais ils retiennent la propriété d'occupation maximale dans l'environnement moléculaire et donc elle continue à servir comme les meilleurs orbitales atomiques possibles.

$$\Gamma^{NAO} = \begin{vmatrix} \Gamma^A & \Gamma^{AB} \\ \Gamma^{AB} & \Gamma^B \end{vmatrix} \rightarrow \hat{\Gamma}^A = \begin{vmatrix} CR^A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & LP^A & \cdot & \\ 0 & 0 & Val^A & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & RY^A \end{vmatrix} \quad (1.29)$$

Dans la région de la liaison diatomique A-B, on peut de même obtenir les orbitales naturelles de liaison NBO  $\Omega_{AB}$   $W$  avec une occupation  $n_{AB} \approx 2$ . En fait les NAO de valence servent à construire les orbitales hybrides NHO (Natural Hybrid Orbitals) sur chaque atome dont le recouvrement définit les orbitales NBO (NBO type Lewis  $\Omega_{AB}$  et NBO type non-Lewis) :

$$\hat{\Gamma}^{AB} = \begin{vmatrix} Val^A & \text{couplage} \\ \text{couplage} & Val^B \end{vmatrix} \rightarrow \begin{aligned} \Omega_{AB} &= C_A h_A + C_B h_B \\ \Omega_{AB}^* &= C_A h_A + C_B h_B \end{aligned} \quad (1.30)$$

$h_A$  et  $h_B$  sont les Orbitales Naturelles Hybrides (NHO), combinaisons linéaires des orbitales atomiques naturelles (NAO).  $C_A$  et  $C_B$  sont des coefficients de polarisation tel que :

$$|C_A|^2 + |C_B|^2 = 1$$

L'ensemble des NBO type Lewis contient les orbitales de cœur mono-centre (CR), les orbitales des paires électroniques de valence (LP) et les orbitales de liaison bi-centriques (BD). Tandis que L'ensemble type non-Lewis contient les orbitales de couches de valence lointaine de Rydberg (RY\*) les orbitales de valence anti liantes (BD\*).

En résumé, l'analyse NBO est une série ou une succession de transformations d'un ensemble de base  $\{\chi_i\}$  en plusieurs ensembles localisés : Input bases  $\longrightarrow$  NAOs  $\longrightarrow$  NHOs  
Ces différentes étapes sont automatiquement réalisées par le programme NBO.

### 1.3.2.2. Analyse de population naturelle (NPA)

L'ensemble orthonormé des NAO  $\{\Theta_i^{(A)}\}$  est considéré comme la base pour l'analyse de population naturelle qui corrige beaucoup de défauts l'analyse de population de Mulliken [27]. La population naturelle  $q_i^{(A)}$  de l'orbitale  $\Theta_i^{(A)}$  sur un atome A est simplement l'élément diagonal de la matrice de densité dans la base NAO.

$$q_i^{(A)} = \langle \Theta_i^{(A)} | \Gamma^{(A)} | \Theta_i^{(A)} \rangle \quad (1.31)$$

Ces population satisfaits, automatiquement, le principe de Pauli ( $0 \leq q_i^{(A)} \leq 2$ ) et donnent les populations atomique  $q^{(A)}$  :

$$q^{(A)} = \sum_i q_i^{(A)}, \quad N_{\text{electrons}} = \sum_A^{\text{atome}} q^A \quad (1.32)$$

L'analyse de la population naturelle est appliquée a 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.

Finalement, l'analyse NBO a été développée afin de décrire la structure électronique des systèmes chimiques. Les orbitales naturelles de liaison NBO occupées décrivent différentes liaisons ou paires libres de la molécule et réfèrent ainsi à une structure de Lewis (dans laquelle les électrons sont strictement localisés). Le système réel dévie de cette description «idéalisée» par des interactions donneur-accepteur entre NBOs occupées et NBOs vacantes.

Cette analyse fournit une évaluation des énergies de ces effets de délocalisation et d'hyperconjugaison.

Les interactions donneurs-accepteurs ou interactions de transfert de charge représentent une composante de l'expression de l'énergie d'interaction entre les orbitales moléculaires. Cette dernière peut être décomposée en utilisant l'analyse de décomposition de l'énergie naturelle dans le programme NBO :

$$\Delta E = CT + ES + DEF \quad (1.33)$$

Où

CT : énergie de transfert de charge

ES : énergie d'interaction électrostatique

DEF : énergie de déformation

Cette analyse de décomposition de l'énergie du programme NBO est totalement implémentée dans le programme Gaussian.

### 1.3.3. 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 [28], 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  $\Phi_\nu$ .

$$\Psi_{2\mu\nu} = C_{\mu_2} \Phi_{\mu_2} + C_{\nu_2} \Phi_{\nu_2} + 2C_\mu C_{\nu_2} S_{\mu\nu} \quad (1.34)$$

$$Q_{\mu\nu} = 2C_\mu C_{\nu_2} S_{\mu\nu} \quad (1.35)$$

Les termes  $C_\mu$  et  $C_\nu$  sont les coefficients des orbitales moléculaires calculés par méthodes SCF.

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

$$P_{\mu\nu} = C_\mu^2 + \sum_{\nu \neq \mu} C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \quad (1.36)$$

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».

$$P_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu} \quad (1.37)$$

A partir de cette valeur, on peut définir la charge atomique totale sur l'atome  $A$  comme

$$q_a = Z_A - Z_B$$

Où  $Z_A$  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.

$$P_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu} \quad (1.38)$$

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.

#### 1.3.4. Le moment dipolaire

Le moment dipolaire pour une molécule est un autre moyen de mesurer la distribution électronique. Il peut être calculé à partir des résultats de calcul SCF. On part de la relation suivante :

$$\mu \text{ (debyes)} = 2.5416 \sum_i Z_i r_i = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu} C_{\nu} r_{\mu\nu} \quad (1.39)$$

$$r_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}(\mathbf{1}) \mathbf{r}(\mathbf{1}) \Phi_{\nu}(\mathbf{1}) d\tau$$

Avec :  $r(\mathbf{1})$  est un vecteur position et l'intégration est effectuée sur tout l'intervalle.

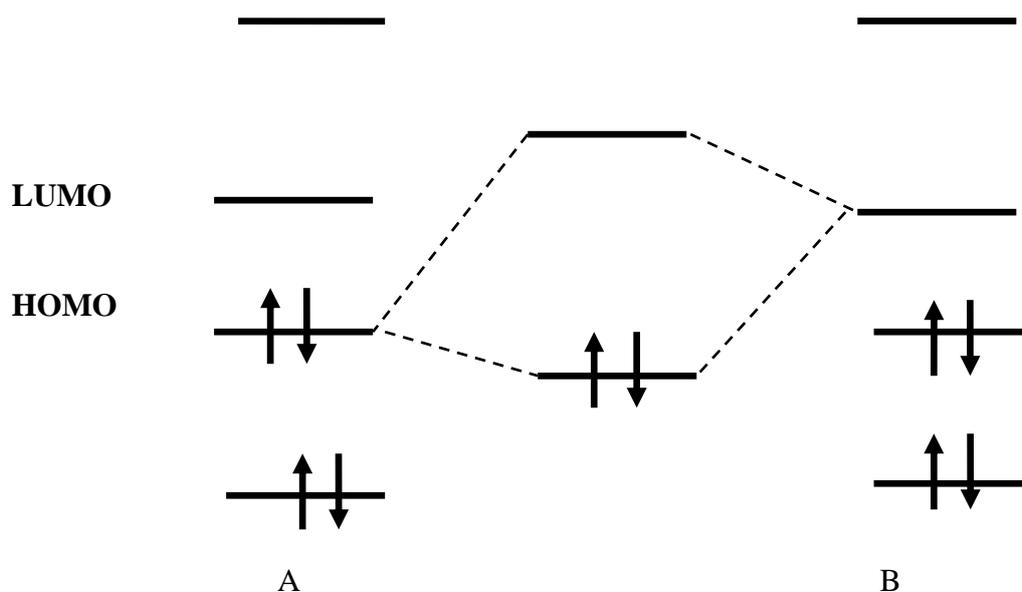
#### 1.3.5. Les Orbitales Frontière HOMO-LUMO

Lorsque deux atomes se combinent, deux orbitales atomiques donnent naissance à deux orbitales moléculaires : une orbitale d'énergie inférieure (orbitale liante) et une autre orbitale d'énergie supérieure (orbitale antiliante). Si  $n_A$  et  $n_B$  sont les nombres des OM de  $A$  et  $B$ , le calcul des OM revient alors à traiter  $n_A n_B$  problème à deux orbitales.

Une première simplification peut être faite en remarquant qu'une interaction à 2 électrons est stabilisante et une interaction à 4 électrons est déstabilisante. Fukui (prix Nobel 1981) a alors introduit en 1952 une approximation [29] puisque plus les orbitales sont proches, plus leur

interaction est forte, on ne considèrera que les interactions correspondantes aux deux paires d'OM occupées et vacantes les plus proches, et on négligera tout le reste.

La plus haute OM occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO) sont appelées par Fukui orbitales frontières car elles séparent les orbitales occupées des orbitales vacantes (**figure 1.2**).



**Figure 1.2.** Approximation des orbitales frontières HOMO-LUMO

Le problème devient encore plus simple dans le cas d'une réaction à fort caractère ionique. En effet, un réactif nucléophile (ou n'importe quel composé riche en électrons) donne facilement des électrons. Il réagit donc essentiellement par son HOMO, qui possède une énergie élevée. Inversement, un réactif électrophile (composé pauvre en électrons) tend à recevoir des électrons qu'il ne pourra loger que dans une orbitale vacante.

Un électrophile réagit par conséquent essentiellement par sa LUMO qui a une énergie basse. La stabilisation dépend de l'écart énergétique HOMO-LUMO et du recouvrement entre les orbitales en interaction.

## Partie B : Généralité sur les clusters

### 2.1. Introduction

Le terme cluster a été défini dans les années 60 par F. Albert Cotton comme groupe de plusie-

urs atomes métalliques contenant des liaisons directes métal-métal [30]. Cette chimie des clusters métalliques a connu un essor spectaculaire pendant les trois dernières décennies, à cause de la diversité structurale, et des propriétés inattendues [31].

Les clusters, de par leurs propriétés souvent inhabituelles, ont suscité un grand intérêt dans différents domaines de la chimie.

Les études expérimentales et théoriques sur les clusters métalliques sont très importantes pour une meilleure compréhension des propriétés chimiques et physiques, y compris l'effet du phénomène de catalyse et d'adsorption [32-42]. Les clusters métalliques ont également un potentiel important en tant que catalyseurs très actifs et sélectifs pour divers réactifs [43-48].

Les clusters métalliques interviennent aussi bien en chimie de coordination, en chimie organométallique, qu'en chimie du solide et en physique [49]. Ils se sont avérés efficaces comme catalyseurs homogènes [50]. La description de leur structure a depuis longtemps fasciné les chimistes et leur a inspiré de nombreuses théories cherchant à rationaliser leur arrangement en fonction de leur mode de liaison.

Les clusters métalliques les mieux connus sont, sans aucun doute, les dérivés carbonylés [51] certainement dû à la facilité de leur synthèse. La substitution des ligands carbonyles par d'autres ligands s'est avérée être une bonne méthode pour obtenir de nouveaux composés comportant des nouvelles propriétés autant au niveau structural qu'au niveau électronique.

## 2.2. Naissance du terme « cluster » et définition

En chimie, le terme anglais **cluster** est souvent utilisé pour définir de façon indifférenciée des agrégats d'atomes -métalliques et/ou non métalliques- en solution ou à l'état solide.

La chimie des clusters est très riche au niveau structural et au niveau des propriétés physico-chimiques.

Cotton utilisa le terme « Cluster » en 1964 pour qualifier un groupe fini d'atomes métalliques qui sont reliés ensemble principalement, ou au moins de façon significative, par des liaisons directes entre les atomes métalliques même si des atomes non métalliques peuvent aussi être intimement associés au cluster.[52]

Certaines conditions sont nécessaires à la formation des clusters. Dans le cas des métaux de transition :

- le nombre d'atomes non métalliques est très inférieur à celui de la coordination préférentielle du métal,

- les métaux de transition mis en jeu présentent des orbitales atomiques suffisamment étendues,
- des électrons de valence du métal restent disponibles pour former les liaisons métal-métal

Les électrons sont mis en commun au sein de la structure permettant des échanges d'électrons entre les éléments constituant celle-ci. Dans le cas où aucun recouvrement d'orbitales n'existe entre les atomes métalliques, le terme « cluster » est inapproprié. En effet, la molécule ou l'ion auquel appartiendrait ce « cluster » serait plus proche d'un complexe de Werner contenant plusieurs centres métalliques. [52-53].

Il est à noter qu'il existe deux types de composés à clusters :

- Les composés à clusters associés à des halogènes ou des chalcogènes. Les atomes métalliques sont présents dans un degré d'oxydation bas ou moyen.
- Les composés à clusters pour lesquels les atomes métalliques sont présents dans un degré d'oxydation très bas : ceci est caractéristique de clusters associés à des ligands CO, mais aussi ceux liés à des groupements phosphines, alkoxides, ou thiolates. Leurs synthèses font intervenir des méthodes de synthèse de chimie de coordination et organométallique. Des règles empiriques sont aussi à prendre en compte entre la géométrie du cluster et le nombre d'électrons impliqués dans les liaisons métal-métal. Ces règles ont été établies notamment par Wales et Mingos (1978-1983) [54].

## 2.3. Classification des clusters

### 2.3.1. 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.

### 2.3.2. Classification suivants 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

## 2.4. Propriétés physico-chimiques des clusters

### 2.4.1. Propriétés électroniques

#### 2.4.1.1. 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 calculer 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.

#### 2.4.1.2. 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.

## 2.5. 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 [55].

## 2.6. Propriétés magnétique

La plupart des atomes dans un nanocluster sont des atomes de surface. Ainsi, on s'attend à ce que le moment magnétique d'un atome dans un cluster soit plus grand que celui d'un atome dans un matériau massif. Une coordination moindre, une dimensionnalité moindre et une distance interatomique croissante dans les clusters métalliques contribuent à l'amélioration du moment magnétique dans les nanoclusters. Les nanoclusters binaire présentent également des modifications des propriétés magnétiques. Un petit nanocluster est un nanomagnétique, qui peut être rendu non magnétique simplement en changeant sa structure. Ils peuvent donc constituer la base d'un commutateur nanomagnétique [55-56].

## Référence

[1] (a) Thomas, L.H : Finite-temperature field theory, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 (1927) 452, (b) Fermi E, Springer Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics, Rend. Accad 6 (1927) 602.

- [2] Hohenberg, P. Kohn, W : Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev A* 136 (1964) 864.
- [3] Kohn, W, Sham, L : Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 B864 (1964).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 1133-1138 (1965).
- [6] (a) Levy, M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1979**, 76, 6062. (b) Levy, M. *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 1200
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [8] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1930, 26, 376.
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 1951, 81, 385.
- [10] J. P. Perdew, A. Zinger, *Phys. Rev. B*, 1981, 23, 5048.
- [11] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 1992, 45, 13244.
- [12] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200.
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 566.
- [14] A. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
- [15] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623-11627.
- [16] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 2004, 25, 1463.
- [17] A. Tkatchenko, W. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 073005.
- [18] A. Tkatchenko, R. DiStasio, M. Head-Gordon, W. Scheffler, *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 094106.
- [19] J. D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 084106
- [20] (a) G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 762. (b) G.N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, New York, The Chemical Catalog Co., 1923. As Observed by Pauling (in note 51, p. 5), this remarkable work “forms the basis of the modern electronic theory of valence.”
- [21] (a) F. Weinhold, “Natural bond orbital methods”, in P. v. R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark et al. (eds.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3, Chichester, John Wiley & Sons, 1998, pp. 1792–1811. (b) F. Weinhold, C. R. Landis, “Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective”, Cambridge University Press, New York, 2005.
- [22] P.O. Lowdin, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1474.
- [23] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
- [24] J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211.

- [25] The program NBO 5.0 was developed by E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison 2001; F. Weinhold, NBO 5.0 Program Manual: Natural Bond Orbital Analysis Programs, Madison, WI, Theoretical Chemistry Institute, 2001.
- [26] The NBO Website URL is <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- [27] R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* 41 (1932) 49.
- [28] S. Bachrach, *Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics*, (1974) 171-227.
- [29] Kenichi, F., Teijiro, Y., Haruo, S. *J. Chem. Phys.*, 20.4 (1952) : 722-725.
- [30] (a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, John Wiley and Sons, New York, 5<sup>ème</sup> Ed.1052 (1988); (b) F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 20, 389 (1966).
- [31] E. L. Muetteties, M. J. Krause, *Ang. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 135 (1983).
- [32] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5214-5222.
- [33] G. Ping, Z. Ji Ming, Z. Pei, Z. Lin-Lin, R. Zhao Yu, *Chin. Phys. B* 19 (2010) 083601.
- [34] X. J. Feng, T. T. Cao, L. X. Zhao, Y. M. Lei, Y. Luo, *Eur. Phys. J. D* 50 (2008) 285-288.
- [35] M. A. Tafoughalt, M. Samah, *Phys. B* 407 (2012) 2014-2024.
- [36] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, *Transition. Metal. Chem.* 36 (2011) 163-169.
- [37] W. Song, W. C. Lu, C. Z. Wang, K. M. Ho, *Comput. Theor. Chem.* 978 (2011) 41-46.
- [38] S. K. Nayak, S. E. Weber, P. Jena, K. Wildberger, R. Zeller, P. H. Dederichs, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8849-8854.
- [39] W. Bouderbala, A. Boudjahem, A. Soltani, *Mol. Phys.* 112 (2014) 1789-1798.
- [40] D. J. Harding, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, S. P. Neville, T. R. Walsh, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 214304.
- [41] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Bettahar, *Catal. Lett.* 97 (2004) 177-183.
- [42] M. R. Beltran, F. B. Zamudio, V. Chauhan, P. Sen, H. Wang, Y. Jae, Ko, K. Bowen, *Eur. Phys. J. D* 67 (2013) 63-71.
- [43] X. Quek, Y. Guan, E. J. Hensen, *Catal. Today.* 183 (2012) 72-78.
- [44] C. Zhao, H. Wang, C. Xiao, X. Mu, P. Dyson, Y. Kou, *J. Catal.* 250 (2007) 33-40.
- [45] J. A. Baeza, L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez, *Chem. Eng. J* 240 (2014) 271-280.

- [46] F. Nador, Y. Moglie, C. Vitale, M. Yus, F. Alonso, G. Radivoy, *Tetrahedron*. 66 (2010) 4318-4325.
- [47] C. H. Tu, A. Q. Wang, M. Y. Zheng, X. D. Wang, T. Zhang, *Appl. Catal. A* 297 (2006) 40-47.
- [48] D. Li, Y. Cai, C. Chen, X. Lin, L. Jiang, *Fuel*. 184 (2016) 382-389.
- [49] C. E. Briant, K. P. Hall and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 290, (1984).
- [50] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, 1st Ed. Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [51] (a) C. E. Banes, J. A. Orvis, D. L. Staley, A. L. Rheingold, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 4992 (1989); (b) J. M. Mevs, T. Gennett, W. E. Geiger, *Organometallics*. 10, 12229 (1991).
- [52] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3, 1217-1220 (1964).
- [53] A. Werner, 'Neutre Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie' Braunschweig, 1905.
- [54] *Introduction to Cluster Chemistry*, D. M. P. Mingos, D. J. Wales, Prentice-Hall International Editions, Englewoods Cliffs, New Jersey, 1990
- [55] J. P. Wilcoxon, B. L. Abrams, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1162-1194.
- [56] P. Jena, A. W. Jr. Castleman, *Nanoclusters*. Elsevier1(2010).

# **Chapitre II**

Réactivité et propriétés  
électroniques des clusters  
binaires GaMo

## II.1 Introduction

L'étude des propriétés physico-chimiques des clusters est un axe de recherche particulièrement intéressants et prend une importance croissante car les propriétés de ces nanomatériaux peuvent être conçues en explorant l'énorme variabilité de la taille, de la forme et de la composition des clusters, qui sont distincts de ceux des atomes et molécules individuels ou des matériaux solides. Les clusters de métaux de transition (MT) ont reçu une grande attention en raison de leurs applications nanotechnologiques potentielles dans les dispositifs photoniques, la modélisation les semi-conducteurs composés et la spectroscopie photoélectrique [1-3]. Par conséquent ces clusters apparaissent comme des nanomatériaux extrêmement prometteurs pour l'électronique, l'optique, le magnétisme, la catalyse et la nanotechnologie [4-11]. Au cours de ces dernières années, plusieurs études théoriques [12-26] et expérimental [27-29] sur les clusters dopé par des atomes en particulier le gallium en raison de leur intérêt fondamental et leur application potentielle en nanoscience.

L'ajout d'un second métal aux clusters de gallium permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques et catalytiques des clusters binaires. Les résultats expérimentaux indiquent que pour la déshydrogénation d'alcanes, les catalyseurs à base de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sont très actifs et sélectifs [36-38], mais aussi leur réactivité a été trouvée très supérieure à celle des clusters de Ga.

D'autre part pour les clusters de gallium, il y a suffisamment de recherche expérimentale et théorique menée au cours de la dernière décennie. Par exemple pour le dimère  $\text{Ga}_2$ , Himmel et Gaertner [39] ont obtenu une énergie de dissociation de  $D_e=145 \text{ kJ mol}^{-1}$  et la constante de force à l'aide de la spectroscopie de résonance Raman et UV/vis. Ils ont également observé expérimentalement que le nombre d'onde est de  $180 \text{ cm}^{-1}$ . La structure atomique, la transformation structurelle et la réactivité des clusters de  $\text{Ga}_{13}$  ont été étudiées par les calculs du pseudopotential des premiers principes [43]. Sur la base de huit méthodes différentes de théorie de la fonction de la densité et de méthodes hybrides DFT/Hartree-Fock, les structures, les énergies de dissociation et les affinités électroniques des clusters de gallium anioniques et neutres ont été calculées par]. Les résultats montrent qu'un changement dans la configuration des spectres près de  $n = 6$  peut être prédit comme une transition de structures planes à des structures tridimensionnelles compactes. Une étude du spectre électronique du dimère de gallium a été présentée dans la [46]. De nombreuses études théoriques ont été publiées sur la stabilité et les propriétés physico-chimiques des clusters de gallium dopés avec les métaux de transition [47-53]. Par une approche de combinaison linéaire d'orbitales atomiques à tous les électrons, les isomères de bas niveau des clusters  $\text{Ga}_n\text{Al}$  ( $n = 1-15$ ) ont été signalés [69]. Les

structures de l'état fondamental, la stabilité et les propriétés électroniques ont été systématiquement étudiées pour les clusters neutres, cationiques et anioniques de [70]. Les structures géométriques, les états électroniques et les énergies des clusters la théorie de la fonction de la densité [71]. Les géométries d'équilibre et les états électroniques de  $\text{Ga}_3\text{Sn}$ ,  $\text{GaSn}_3$  et de leurs ions ont été étudiés à l'aide des niveaux CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) et de la DFT [72]. Afin de mieux comprendre les clusters de gallium-indium, des calculs ont été effectués sur de petits clusters de gallium- sur la méthode DFT au niveau B3LYP/TZP. qui ont indiqué que  $\text{Ga}_3\text{N}$ ,  $\text{Ga}_7\text{N}$  et  $\text{Ga}_{15}\text{N}$  présentent une stabilité particulièrement élevée et que le N dans les clusters  $\text{Ga}_n\text{N}$  est moins ionique que celui du GaN massif. Les clusters d'ions de gallium [75] ont été produits par la pulvérisation de cibles de métal pur ; la stabilité des clusters  $\text{Ga}_n^+$  a été obtenue dans leur expérience, qui contient un nombre suffisant d'électrons pour remplir une coquille dans le modèle de jellium sphérique de la structure électronique du cluster.

Bien que de nombreuses études aient été menées sur les clusters de gallium pur et sur les clusters de gallium dopé, à notre connaissance, aucune étude systématique et théorique sur les clusters de gallium dopé au molybdène n'a été rapportée jusqu'à présent. Les connaissances des structures géométriques et électroniques des petits clusters  $\text{Ga}_{n+1}$  et GaMo sont essentielles pour mieux comprendre les réactions catalytiques. Afin de révéler les propriétés électroniques des clusters  $\text{Ga}_n\text{Mo}$  ( $n=2-10$ ).

Dans ce travail nous avons effectué une stabilité, de la réactivité, des propriétés électroniques et magnétiques des clusters. Nous avons aussi calculé l'énergie de liaison ( $E_b$ ), l'énergie de fragmentation, l'énergie de gap HOMO-LUMO, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique (AE), la fonction de Fukui condensée  $f_k^-$  et le moment magnétique par atome  $\mu_T$  des clusters GaMo ont été calculés et discutés.

## II.2. Méthode de calcul

Dans ce travail, tous les calculs des nanoclusters ont été effectués en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). La méthode utilisée dans nos calculs est basée sur la fonctionnelle de type méta-GGA La base KK a été utilisée pour décrire les atomes de Mo et Ga dans les clusters binaires. Cette base a été largement adoptée pour étudier la stabilité, les propriétés électroniques et magnétiques des systèmes contenant les atomes de métaux de transition. Afin de vérifier la fiabilité de cette méthode de calcul) employée dans notre étude, nous avons calculé les propriétés de dimère  $\text{Ga}_2$ . Les résultats théoriques obtenus par la

méthode et avec la base (longueur de liaison, fréquence de vibration et l'énergie de liaison par atome) ainsi que les valeurs expérimentales disponibles sont rapportées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Longueur de liaison ( $R_e$ ), fréquence de vibration ( $\omega$ ) et l'énergie de liaison ( $E_b$ ) pour le dimer  $Ga_2$ .

Cluster	$R_e$ (Å)	$\omega$ ( $cm^{-1}$ )	$E_b$ (eV/atome)
<b>Ga<sub>2</sub></b>			
This work	2.780	190.5	0.876
Theory	2.746 <sup>[79]</sup> , 2.862 <sup>[81]</sup>	162 <sup>[79]</sup> , 143.3 <sup>[81]</sup>	0.565 <sup>[80]</sup> , 0.585 <sup>[81]</sup>

Pour le cluster  $Ga_2$ , la longueur de liaison), la fréquence de vibration et l'énergie de liaison par atome (0.476 eV/atome) qui ont été calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [76-78]. De plus, nos résultats sont non seulement en accord avec les données expérimentales, mais également en bon accord avec les résultats théoriques précédents [79-81]. Par exemple, Das et al [79] ont prédit une longueur de 2.746 Å, en utilisant la méthode B3LYP avec la base LanL2DZ. La fréquence de vibration estimée est de  $162 cm^{-1}$ . Roos et al [80] ont rapporté une énergie de liaison de 0.565 eV/atome en utilisant la méthode B3LYP avec la base LanL2DZ. Shun-Ping et al. [81] ont rapporté une longueur de 2.862 Å et une énergie de liaison par atome de 0.585 eV, en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base LanL2DZ. En général, on peut constater que les résultats obtenus sur la base de la fonctionnelle méta-GGA et la base sont en bon accord avec les données expérimentales. Nous espérons donc que la méthode et avec la base fournira un moyen efficace d'étudier la stabilité, et les propriétés électroniques et magnétiques des nanoclusters binaires

Afin de déterminer les configurations les plus stables de nanoclusters, de nombreuses géométries initiales possibles, comprenant des différentes structures (1D, 2D et 3D) ont été construites de trois façons : (1) en plaçant l'atome de Mo sur chaque site possible des clusters  $Ga_n$  et en substituant un atome de Ga dans  $Ga_{n+1}$  par l'atome de Mo. (2) en testant toutes les géométries possibles rapportées dans les travaux théoriques précédents. (3) en construisant de nouvelles configurations avec des symétries appropriées. Il a été observé que le nombre de

géométries initiales possibles augmente rapidement avec l'augmentation de la taille des clusters.

### II.3. Géométries des clusters

Après optimisation de différentes configurations initiales des clusters, les résultats obtenus pour les géométries les plus stables et certains isomères de faible énergie des clusters binaires  $\text{Ga}_n\text{Mo}$  sont représentés dans les figures II.1 et II.2. Les groupes de symétries (PG), les états électroniques (ES), les énergies relatives ( $\Delta E$ ), les énergies de liaison ( $E_b$ ), les distances moyennes des liaisons Ga-Mo ( $R_{\text{Ga-Mo}}$ ), et les moments dipolaires ( $\beta$ ) sont reportés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2.** Le groupe de symétries (PG), l'état électronique (ES), l'énergie relative ( $\Delta E$ ), l'énergie de liaison par atome ( $E_b$ ), la longueur de liaison moyenne ( $R_{\text{Ga-Mo}}$ ) et le moment dipolaire ( $\beta$ ) des clusters GaMo.

Isomer	PG	$\Delta E$ (eV)	$E_b$ (eV/atom)	$R_{\text{Ga-Ga}}$ (Å)	$R_{\text{Ga-Mo}}$ (Å)	$\beta_T$ (D)
<b>2a</b>	$C_{2v}$	0	0.789	2.81	2.51	1.531
2b	$C_s$	0.18	0.730	2.87	2.60	0.899
2c	$D_{\infty h}$	0.44	0.583	-	2.478	0
<b>3a</b>	$C_1$	0	1.329	3.20	2.457	0.179
3b	$C_s$	0.14	1.295	2.988	2.615	1.004
3c	$C_{2v}$	0.29	1.222	2.945	2.633	0.714
3d	$C_{2v}$	0.46	1.107	2.819	2.610	1.461
<b>4a</b>	$C_1$	0	1.551	3.131	2.536	0.029
4b	$C_{2v}$	1.23	1.304	2.912	2.600	0.105
4c	$D_{2h}$	0.12	1.281	-	2.520	0
<b>5a</b>	$C_{4v}$	0	1.452	2.983	2.674	1.751
5b	$C_{2v}$	0.09	1.437	2.803	2.894	0.321
5c	$C_s$	0.12	1.417	2.789	2.614	1.473
<b>6a</b>	$C_1$	0	1.748	3.306	2.524	0.001
6b	$C_1$	0.77	1.638	3.042	2.564	0.893
6c	$C_2$	0.27	1.599	2.939	2.538	0.405

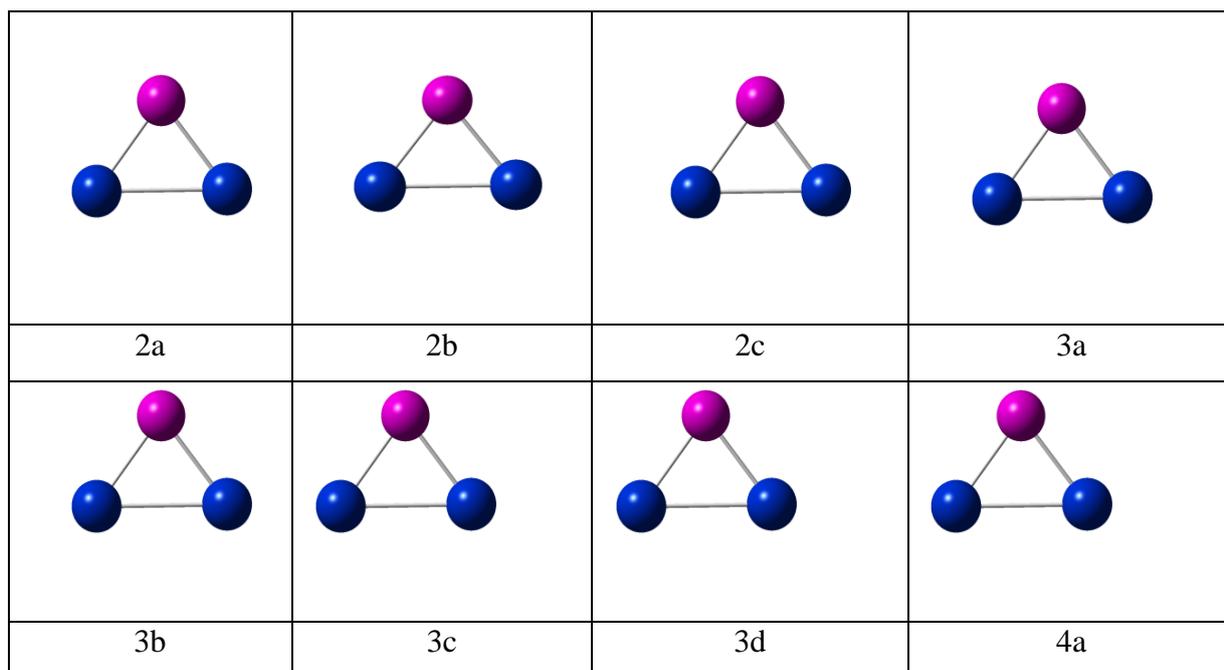
<b>7a</b>	C <sub>1</sub>	0	1.751	3.223	2.604	0.235
7b	C <sub>s</sub>	0.42	1.698	3.115	2.570	0.701
7c	C <sub>s</sub>	0.40	1.648	2.934	2.517	0.239
<b>8a</b>	C <sub>1</sub>	0	1.752	2.935	2.552	1.237
8b	C <sub>s</sub>	1.27	1.611	2.899	2.591	2.809
8c	C <sub>4v</sub>	0.39	1.567	2.802	2.608	2.494
<b>9a</b>	C <sub>2v</sub>	0	1.747	2.971	2.650	0.943
9b	C <sub>2v</sub>	0.84	1.662	2.880	2.788	1.323
9c	C <sub>2v</sub>	0.19	1.643	2.924	2.582	1.350
<b>10a</b>	C <sub>s</sub>	0	1.780	2.852	2.605	0.983
10b	C <sub>1</sub>	0.51	1.734	2.990	2.613	0.808
10c	C <sub>1</sub>	0.87	1.701	2.968	2.571	1.730
10d	C <sub>2v</sub>	1.63	1.632	2.806	2.579	1.912

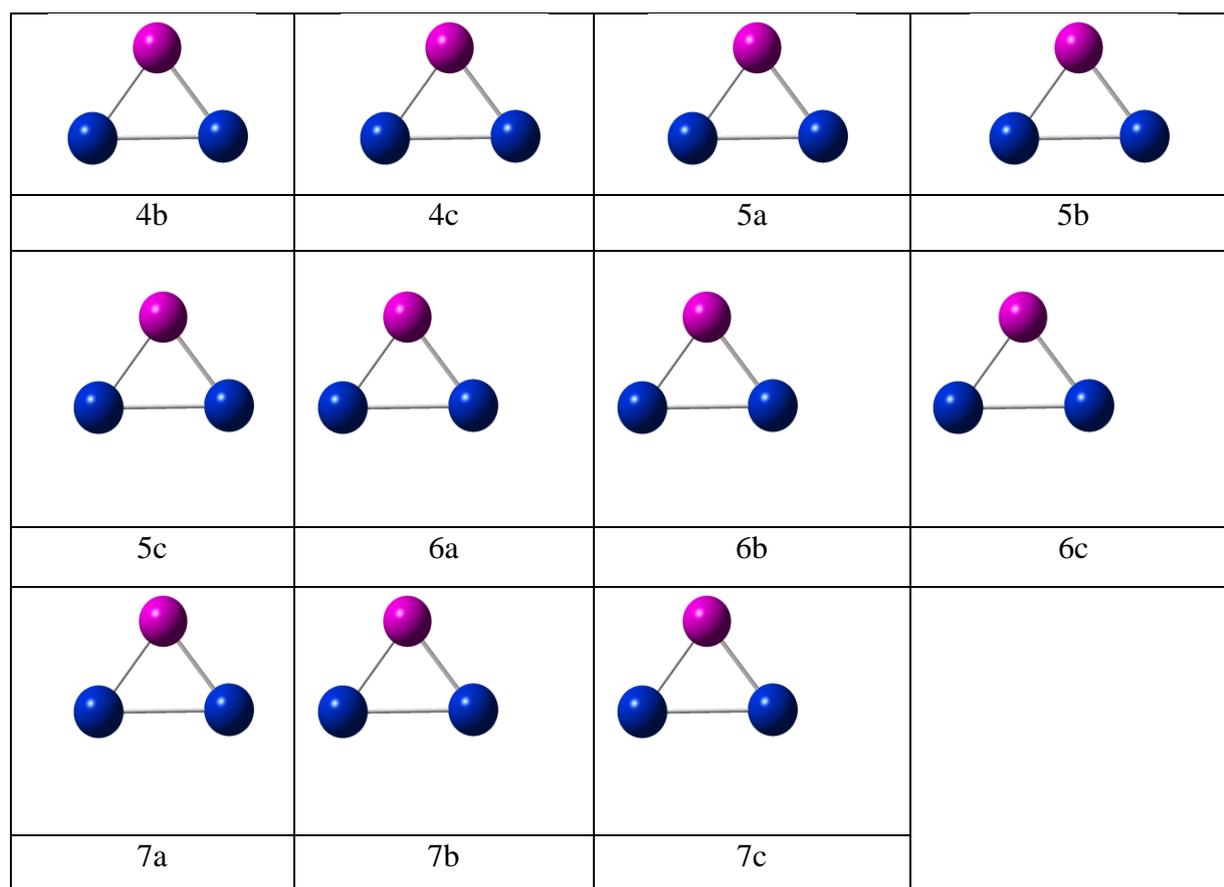
Les isomères obtenus après l'optimisation de différentes géométries initiales des clusters ont été marqués comme étant na, nb, nc et nd où n représente le nombre des atomes de Ga dans les clusters binaires GaMo. La configuration la plus stable des clusters GaMo par rapport aux autres isomères obtenus est représentée par na.

Pour le cluster GaMo, les résultats obtenus montrent que l'état électronique fondamental est un doublé ( $^2\Sigma$ ), et la longueur de liaison est de 2.517 Å, qui est inférieure à celle de clusters Ga<sub>2</sub> (2.580 Å). Ce résultat indique que la liaison entre les deux atomes de gallium dans le cluster Ga<sub>2</sub> est plus faible que celle entre Ga et Mo dans le cluster GaMo. L'énergie de liaison calculée par atome ( $E_b$ ) de GaMo est de 0.423 eV/atome, qui sont inférieure à la valeur obtenue pour le cluster Ga<sub>2</sub> (0.952 eV/atome), confirmant la forte stabilité du cluster Ga<sub>2</sub> par rapport à GaMo. De plus, les calculs montrent aussi que ce dimère (GaMo) présente un moment magnétique élevée de 1  $\mu_B$ /atome. Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales pour le cluster binaire GaMo permettant de comparer nos résultats théoriques obtenus à partir des calculs DFT (TPSS/SDD).

Pour le cluster binaire Ga<sub>2</sub>Mo, le triangle isocèle (2a) avec une symétrie C<sub>2v</sub> et son état électronique est  $^3B_1$  a été obtenu comme la géométrie la plus stable. L'isomère stable suivant

(2b) est une configuration d'un triangle à symétrie  $C_s$ . L'énergie relative calculée pour cet isomère par rapport à la configuration la plus stable 2a est de (0.18eV). Une structure linéaire où l'atome de Mo situe au milieu, l'isomère 2c a été obtenue comme le troisième isomère le plus stable avec une énergie totale supérieure seulement de 0.26 eV par rapport à celle de l'isomère 2b.





**Figure II.1.** Les géométries des clusters binaires  $Ga_nMo$  ( $n = 2-7$ ).

Pour le cluster  $Ga_3Mo$ , nous avons optimisés quatre géométries (figure II.1). La structure la plus stable (3a) est un tétraèdre irrégulier avec une symétrie  $C_1$  et son état électronique est un quadruplet ( $^4A$ ). L'isomère (3b) possède une géométrie similaire à celle de l'état fondamental. Dans ce cas, l'atome de molybdène occupe le sommet de pyramide avec une symétrie  $C_s$  et son état électronique est  $^4A'$  a été obtenue comme la deuxième géométrie stable. La troisième géométrie (3c) est un losange qui possède une symétrie  $C_{2v}$ . Son énergie est supérieure à celle de configuration (3b) par 0.15 eV. La quatrième structure optimisée (3d) est considérée comme une configuration plane en forme Y avec une symétrie  $C_{2v}$ . Cette dernière étant la moins stable des quatre isomères avec une différence d'énergie de 0.17 eV par rapport à l'isomère (3c).

La géométrie la plus stable du cluster binaire  $Ga_4Mo$  est une (4a) avec un état électronique, caractérisée par une symétrie  $C_1$ . La deuxième configuration stable (4b) est un trapèze ou l'atome Mo se trouve au centre de la face latérale. Sa symétrie correspond est  $C_{2v}$ . Son énergie totale est moins stable que la configuration 4a de 1.23 eV. La configuration stable

suivante (4c) est un carré où l'atome de Mo est centré au milieu à été aussi obtenue dans nos calculs avec la symétrie  $D_{2h}$ . La différence d'énergie entre cette géométrie et l'isomère 4b est de 1.11 eV.

Pour le cluster  $Ga_5Mo$ , les calculs ont été effectués sur différentes configurations et les résultats obtenus indiquent trois géométries optimisées qui sont les plus stables. L'état fondamental est une géométrie octaèdre légèrement déformé (5a) avec une symétrie  $C_{4v}$  et son état électronique est  $^2B_2$ . Le deuxième isomère (5b) est considéré comme une géométrie plane avec une symétrie  $C_{2v}$ . La différence d'énergie entre cette configuration et l'état fondamentale est de 0.09 eV. La dernière configuration est une pyramide pentagonale (5c) avec une symétrie  $C_s$ . Son énergie totale a été trouvée moins stable que l'isomère 5b par 0.03 eV.

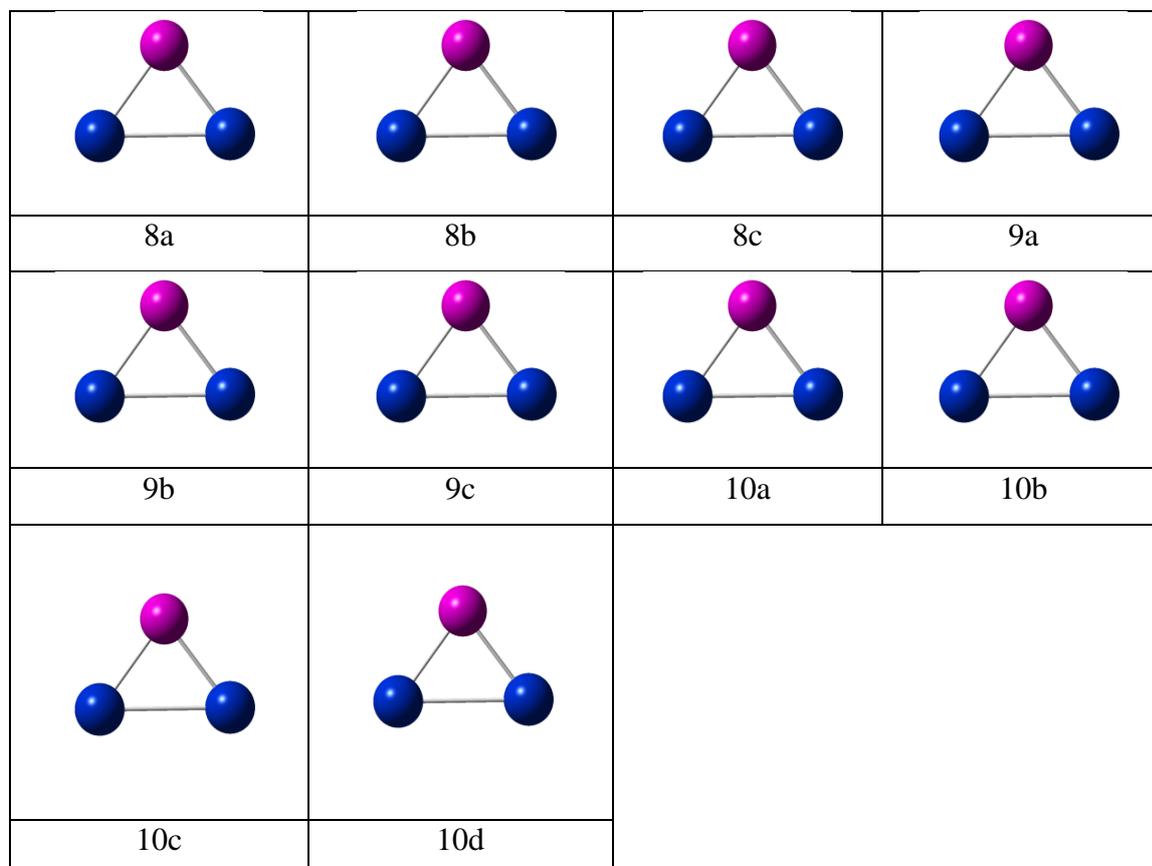
Pour le cluster  $Ga_6Mo$ , La configuration la plus stable qui a été optimisée est une fusion de deux géométries (6a) avec une symétrie  $C_1$  a été identifiée comme l'état fondamental. L'état électronique de cet isomère est  $^1A$ . La géométrie stable suivante (6b) présente une configuration tridimensionnelle et possède une symétrie  $C_1$ . Son énergie est moins stable que l'état fondamental de 0.77 eV. La dernière configuration (6c) est une avec une symétrie  $C_2$  où l'atome Mo se trouve à base de la pyramide. L'énergie totale de cette géométrie a été trouvée moins stable que tous les autres isomères.

Trois géométries ont été optimisées pour le cluster, et l'état fondamental obtenu pour ce cluster est une combinaison (7a). Cette configuration a une symétrie  $C_1$  et caractérisée par l'état électronique  $^2A$ . La deuxième géométrie calculée (7b) est une bipyramide trigonale tricoiffée avec une symétrie  $C_s$ . L'énergie calculée a été trouvé supérieure à celle de l'état fondamental par 0.42 eV. Un (7c) possédant une symétrie  $C_s$  a été obtenue comme la troisième configuration la plus stable. L'énergie de cette géométrie a été trouvée inférieure à celle de l'isomère 7b de 0.02 eV.

Pour le cluster  $Ga_8Mo$ , la géométrie la plus stable est une configuration tridimensionnelle (8a) avec une symétrie  $C_1$ . L'état électronique obtenu pour cette configuration est  $^1A$ . Le deuxième isomère (8b) est une fusion d'octaèdre et une pyramide trigonale avec une symétrie  $C_s$ . La dernière géométrie obtenue est un cube coiffé (8c) avec une symétrie  $C_{2v}$ . L'énergie totale de cette géométrie a été trouvée inférieure à celle de l'isomère 8b de 0.88 eV.

Pour le cluster  $\text{Ga}_9\text{Mo}$ , la structure est un (9a) avec une symétrie  $C_{2v}$  et un état électronique  $^2B_2$ . La configuration stable suivante (9b) présente une géométrie tridimensionnelle dans nos calculs, avec une symétrie. Son énergie est supérieure de 0.84 eV à celle de l'isomère (9a). La dernière configuration (9c) possède une géométrie tridimensionnelle. Cette dernière étant la moins stable des trois isomères avec une différence d'énergie de 0.65 eV par rapport à l'isomère (9b).

Quatre configurations ont été optimisées pour le cluster  $\text{Ga}_{10}\text{Mo}$ . L'état fondamental est une géométrie tridimensionnelle (10a) avec une symétrie  $C_s$ . L'état électronique de cette géométrie est  $^3A''$ . Le deuxième isomère stable (10b) est une fusion de bipyramide trigonale et une bipyramide bi-coiffée avec une symétrie  $C_1$ . L'isomère suivant (10c) est une fusion d'octaèdre bi-coiffé et, avec une symétrie  $C_1$ . Son énergie est supérieure de 0.36 eV à celle de l'isomère (10b). La configuration (10d) est une et de cube coiffé. La différence d'énergie entre cette configuration et l'état fondamental est de 1.63 eV.



**Figure II.2.** Les géométries des clusters binaires  $\text{Ga}_n\text{Mo}$  ( $n = 8-10$ ).

### II.4. Stabilité et propriétés électroniques des clusters GaMo

La stabilité relative des clusters GaMo en se basant sur les configurations les plus stables a été étudiée par la même méthode citée précédemment. Dans ce cas, l'énergie de liaison par atome ( $E_b$ ), l'énergie de fragmentation ( $\Delta E_f$ ) et la différence d'énergie au second ordre ( $\Delta^2 E$ ) ont été calculées et analysées. Ces trois grandeurs ( $E_b$ ,  $\Delta E_f$  et  $\Delta^2 E$ ) ont été calculées par les expressions suivantes :

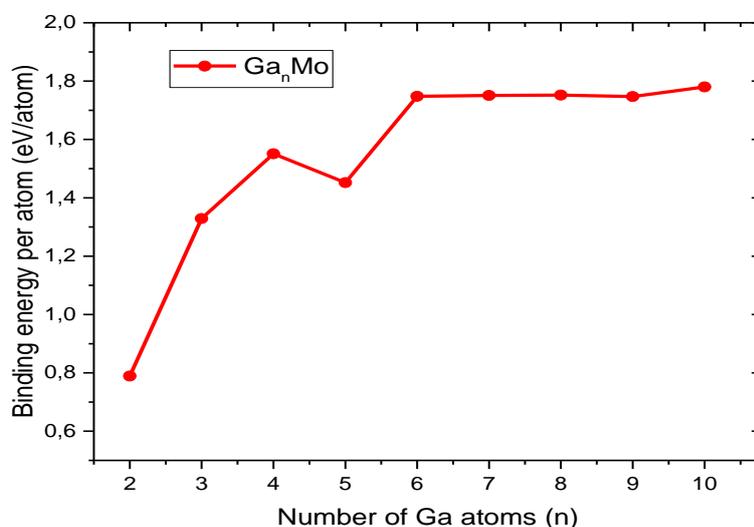
$$E_b (\text{Ga}_n\text{Mo}) = [n E (\text{Ga}) + E (\text{Mo}) - E(\text{Ga}_n\text{Mo})] / (n + 1)$$

$$\Delta E_f (\text{Ga}_n\text{Mo}) = E (\text{Ga}_{n-1} \text{Mo}) + E (\text{Ga}) - E (\text{Ga}_n\text{Mo})$$

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

Où

$E (\text{Ga}_n\text{Mo})$ ,  $E (\text{Ga}_{n+1}\text{Mo})$  et  $E (\text{Ga}_{n-1}\text{Mo})$  sont respectivement les énergies des clusters  $\text{Ga}_n\text{Mo}$ ,  $\text{Ga}_{n+1}\text{Mo}$  et  $\text{Ga}_{n-1}\text{Mo}$ .  $E (\text{Ga})$  et  $E (\text{Mo})$  représentent les énergies totales des atomes de gallium et de molybdène, respectivement.



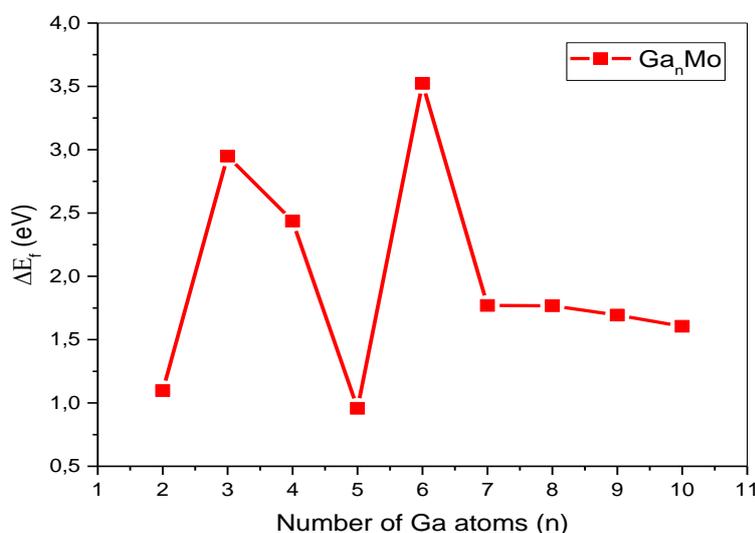
**Figure II.3.** Variation l'énergie de liaison ( $E_b$ ) par atome en fonction de la taille des clusters GaMo

L'énergie de liaison par atome ( $E_b$ ) des clusters GaMo en fonction de la taille des clusters sont représentées sur la figure II.3. La courbe montre que l'énergie de liaison augmente avec la taille des clusters de façon monotone, ce qui implique que les clusters GaMo sont capables d'emmagasiner beaucoup d'énergie pendant le processus de croissance et deviennent de plus

en plus stables. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les clusters monométalliques montrent que les clusters binaires GaMo sont plus stables que les clusters purs  $\text{Ga}_{n+1}$ . Ceci indique que le dopage par l'atome de molybdène favorise la stabilité des clusters. En d'autres termes, la réactivité chimique va diminuer après le dopage par l'atome de molybdène de manière plus significative.

Nous avons aussi calculé la différence d'énergie au second ordre ( $\Delta^2E$ ) pour les clusters GaMo étudiés ici. Cette quantité ( $\Delta^2E$ ) sensible qui reflète la stabilité des nanoclusters GaMo, et peut être corrélée bien avec les abondances relatives estimées à partir des expériences de spectrométrie de masse. Cette figure montre deux valeurs maximales de  $\Delta^2E$  qui ont été obtenues pour  $n = 4$  et  $6$ , ceci indique la grande stabilité des deux clusters, en les comparant avec les autres clusters.

De plus, la stabilité des clusters GaMo a été aussi étudiée en examinant l'énergie de fragmentation ( $\Delta E_f$ ) en fonction de la taille des clusters ( $n$ ). Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure II.5. On observe deux maximums qui se manifestent à  $n = 3$  ( $\text{Ga}_3\text{Mo}$ ) et  $n = 6$  ( $\text{Ga}_6\text{Mo}$ ), ceci reflète que ces deux clusters présentent une stabilité chimique forte par rapport aux autres clusters. En d'autres termes, les deux clusters ( $\text{Ga}_3\text{Mo}$  et  $\text{Ga}_6\text{Mo}$ ) sont moins réactifs que les autres clusters.



**Figure II.5.** Variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille des clusters clusters GaMo.

En science des clusters, l'écart énergétique entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) est un critère important qui caractérise la stabilité chimique des clusters. Une valeur faible de  $E_g$  indique une grande réactivité chimique et une valeur élevée de l'énergie de  $E_g$  implique une grande stabilité. Les calculs de l'écart énergétique HOMO-LUMO ( $E_g$ ) pour les clusters les plus stables sont regroupés dans le tableau II.3. L'analyse des résultats obtenus, montrent que le cluster  $Ga_6Mo$  présente une  $E_g$  très élevée par rapport aux autres clusters, indiquant que ce cluster est plus stable par rapport à ses analogues. De plus nous avons constaté que l'écart énergétique HOMO-LUMO des clusters GaMo varie entre 0.047 et 1.1 eV, indiquant un comportement semi-conducteur pour ces clusters binaires.

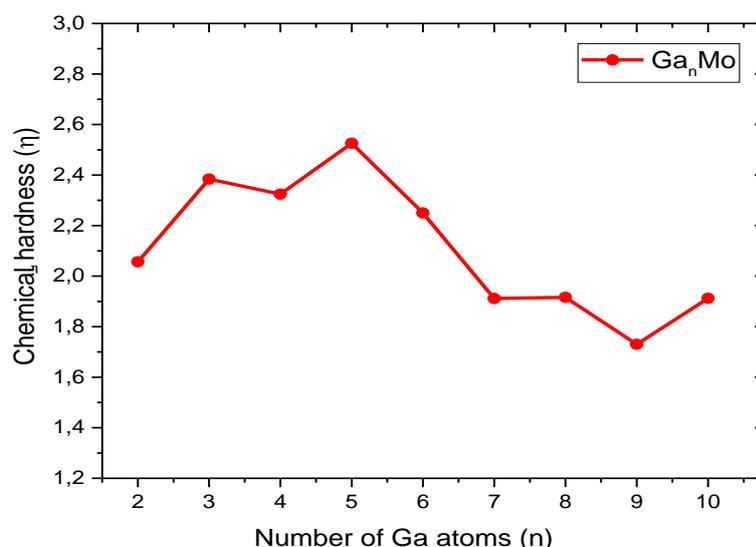
Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés électroniques des clusters GaMo. Nous avons calculé l'énergie d'ionisation, noté EIV et l'affinité électronique, noté AEV pour tous les clusters étudiés en fonction de la taille du cluster. Les résultats obtenus rapportés sur le tableau II.3. L'énergie d'ionisation varie de manière monotone avec de la taille du cluster, et les valeurs obtenues varient de 5.457 et 6.607 eV, et les valeurs AEV varient entre (2.323eV) et (1.473eV). Pour les mêmes clusters, on peut remarquer aussi que les valeurs de l'énergie d'ionisation sont beaucoup plus élevées en comparaison avec les valeurs de l'affinité électronique. Ce qui implique que les clusters GaMo peuvent facilement gagner des électrons.

**Tableau II.3.** L'énergie de gap HOMO-LUMO ( $E_g$ ) potentiel d'ionisation (IP) et affinité électronique (EA) des clusters GaMo les plus stables.

Cluster	$E_g$ (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)
$Ga_2Mo$	-7	6.283	2.170
$Ga_3Mo$	-	6.331	1.563
$Ga_4Mo$	-	6.122	1.473
$Ga_5Mo$	-	6.607	1.555
$Ga_6Mo$	-	6.017	1.516
$Ga_7Mo$	-	5.457	1.634
$Ga_8Mo$	-	5.980	2.148

Ga <sub>9</sub> Mo	-	5.783	2.323
Ga <sub>10</sub> Mo	-	5.902	2.078

Les moments dipolaires électriques des clusters GaMo ont également été calculés et les résultats pour chaque isomère sont présentés dans le tableau II.2. Comme indiqué dans ce tableau, le moment dipolaire des clusters Ga<sub>n</sub>Mo varie entre 0.001(Ga<sub>6</sub>Mo) et 1.751 Debye (Ga<sub>5</sub>Mo). Les grandes valeurs du moment dipolaire ont été prédites pour les clusters Ga<sub>2</sub>Mo (1.531 D), Ga<sub>8</sub>Mo (1.237 D) et Ga<sub>5</sub>Mo (1.751 D).



**Figure II.6.** Dureté chimique des clusters binaires Ga<sub>n</sub>Mo (n=2-10)

La variation de la dureté chimique (η) des clusters Ga<sub>n</sub>Mo (n=2-10) les plus stables en fonction de la taille du cluster a été illustrée sur la figure II.6. On observe à partir de cette courbe que les valeurs de η varient entre 1.730 et 2.526 eV, la valeur maximale a été trouvée pour le cluster Ga<sub>5</sub>Mo. Ceci indique que ce cluster présente une très grande stabilité par rapport aux autres isomères, par conséquent une faible réactivité envers les petites molécules.

### II.5. Réactivité des clusters GaMo

Dans cette étude, la réactivité de chaque atome des clusters GaMo a été examinée à l'aide de la fonction de Fukui condensée  $f_k^-$ . La fonction de Fukui est apte à prédire la réactivité des sites actifs qui peuvent interagir avec les molécules activées dans une réaction chimique. Par conséquent, la fonction de Fukui condensée reflète la réactivité des clusters à subir des réactions chimiques avec de petites molécules.

La fonction de Fukui condensée ( $f_k^-$ ) pour une attaque électrophile a été définie comme suit :

$$f_k^- = \rho_k(N) - \rho_k(N-1)$$

Où  $\rho_k(N)$  et  $\rho_k(N-1)$  présentent la densité électronique de l'atome k dans le cluster neutre et le cluster cationique, respectivement.

La fonction de Fukui condensée ( $f_k^-$ ) des clusters  $Ga_nMo$  a été calculée, et les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau II.4.

Cluster	Fonction de Fukui condensée ( $f_k^-$ )
Ga <sub>2</sub> Mo	0.534
Ga <sub>3</sub> Mo	0.357
Ga <sub>4</sub> Mo	0.386
Ga <sub>5</sub> Mo	0.245
Ga <sub>6</sub> Mo	0.347
Ga <sub>7</sub> Mo	0.254
Ga <sub>8</sub> Mo	0.197
Ga <sub>9</sub> Mo	0.094
Ga <sub>10</sub> Mo	0.144

**Tableau II.4.** La fonction de Fukui électrophile ( $f_k^-$ ) pour les clusters GaMo.

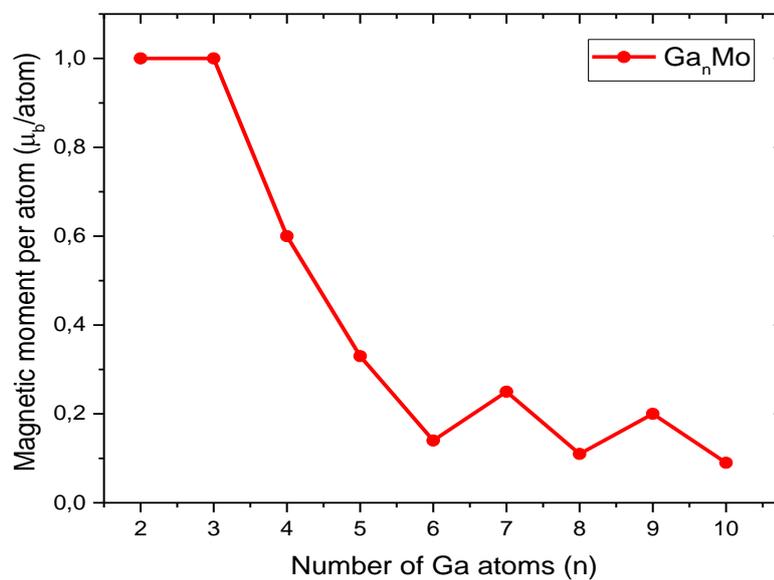
Pour chaque cluster étudié, la valeur la plus élevée de  $f_k^-$  a été obtenue pour l'atome Mo dans les clusters GaMo comme la montre le tableau II.4. Donc, la réactivité chimique pour chaque cluster étudié a été principalement localisée sur l'atome Mo, et les atomes Ga se sont trouvés moins actifs que l'atome Mo. Cela indique que l'atome Mo dans les clusters GaMo est susceptible de réagir en établissant une liaison chimique avec les réactifs électrophiles, ce qui implique que l'atome de Mo peut jouer un rôle important dans l'élucidation des mécanismes réactionnels dans plusieurs réactions catalytiques.

## II.6. Transfert de charge et propriétés magnétiques des clusters GaMo

Nous avons étudié le transfert de charge et les propriétés magnétiques des clusters binaires GaMo. Les résultats obtenus pour ces clusters les plus stables sont rassemblés dans le tableau II.5 et le moment magnétique total en fonction de la taille du cluster est illustré sur la figure II.7.

**Tableau .II.5.** Charges (q) et moments magnétiques des clusters GaMo.

Cluster	q (e)	$\mu_B$ /atome
Ga <sub>2</sub> Mo	-	1.00
Ga <sub>3</sub> Mo	-	1.00
Ga <sub>4</sub> Mo	--	0.60
Ga <sub>5</sub> Mo	--	0.33
Ga <sub>6</sub> Mo	--	0.14
Ga <sub>7</sub> Mo	--	0.25
Ga <sub>8</sub> Mo	--	0.11
Ga <sub>9</sub> Mo	--	0.20
Ga <sub>10</sub> Mo	--	0.09



**Figure II.7.** Variation du moment magnétique ( $\mu_B$ /atome) en fonction de la taille du cluster.

Nous constatons que les valeurs des moments magnétiques ( $\mu_B$ /atome) des clusters GaMo varient entre 0.09 et 1  $\mu_B$ /atome. Les deux valeurs maximales a été obtenue pour les clusters Ga<sub>2</sub>Mo et Ga<sub>3</sub>Mo (1  $\mu_B$ /atome). Les résultats montrent aussi que le moment magnétique des clusters GaMo a été trouvé principalement localisé sur l'atome de Mo. Et la contribution des atomes de gallium dans le magnétisme des clusters est presque négligeable. De plus, le dopage des clusters monométallique Ga<sub>n</sub> avec un atome de molybdène (Mo) améliore considérablement les propriétés magnétiques des clusters binaires GaMo. L'analyse des résultats indique qu'un transfert de charge électronique s'effectue de Ga<sub>n</sub> vers l'atome de molybdène. Les charges calculées pour les clusters GaMo sont rapportées sur le tableau II.5 et les valeurs obtenues varient entre (-2.163 et -0.174) |e|.

## II.7. Conclusions

En conclusion, dans cette étude, la stabilité relative et les propriétés électroniques et magnétiques des petits clusters Ga<sub>n</sub>Mo (n = 2-10) sont étudiées en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode TPSS (SSD).

La stabilité des clusters a été également étudiée par la même méthode en termes  $\Delta^2E$ ,  $\Delta E_f$  et l'écart énergétique HOMO-LUMO ( $E_g$ ). Les résultats obtenus montrent que les clusters, Ga<sub>3</sub>Mo, Ga<sub>4</sub>Mo et Ga<sub>6</sub>Mo sont plus stables que les autres clusters. Les écarts énergétiques HOMO-LUMO ( $E_g$ ) pour les clusters GaMo ont été calculés, et les valeurs obtenues varient entre 0.047 et 1.1 eV. Ceci indique un comportement semi- conducteur pour ces clusters binaires. Une grande valeur de l'écart énergétique HOMO-LUMO a été observée pour calculer Ga<sub>6</sub>Mo, suggérant une réactivité chimique faible de ce cluster par rapport à ses isomères. Les résultats montrent également que le dopage des clusters Ga<sub>n</sub> avec un atome Mo améliore d'une manière significative la stabilité chimique des clusters binaires.

## Référence

- [1] A. Podhorodecki, M. Banski, J. Misiewicz, C. Lecerf, P. Marie, J. Cardin, X. Portier, J. Appl. Phys. 108 (2010) 063535.
- [2] A. Karsten, N. Kai, N. Janne, K. Antti, Phys. Rev. B 66 (2002) 0305205.
- [3] C.J. Zhang, W.H. Jia, Chem. Phys. 327 (2006) 144.
- [4] T. Yonezawa, K. Imamura, N. Kimizuka, Langmuir 17 (2001) 4701.
- [5] C.D. Dong, X.G. Gong, Phys. Rev. B 78 (2008) 020409.
- [6] K.R. Gopidas, J.M. Whitesell, M.A. Fox, Nano. Lett. 3 (2003) 1757.

- [7] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.* 10 (1998) 594.
- [8] J.Y. Zhang, Q. Fang, A.J. Kenyon, I.W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 364.
- [9] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 303.
- [10] A. Boudjahem, W. Bouderbala, A. Soltani, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 43 (2013) 1397.
- [11] A. Boudjahem, M. Chettibi, S. Monteverdi, M. Bettahar, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 3546.
- [12]. K. Balasubramanian and P. Y. Feng. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 146, 155.
- [13]. X. G. Gong and E. Tosatti. *Phys. Lett. A*, 1992, 166, 369.
- [14]. R. O. Jones. *J. Chem. Phys.*, 1993, 99, 1194.
- [15]. J. Y. Yi. *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 7277.
- [16]. B. Song, P. L. Cao, and B. X. Li. *Phys. Lett. A*, 2003, 315, 308.
- [17]. J. J. BelBruno. *Heteroat. Chem.*, 2003, 14, 189.
- [18]. Y. Zhao, W. G. Xu, Q. S. Li, Y. M. Xie, and H. F. Schaefer. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 7448.
- [19]. S. Chacko, K. Joshi, D. G. Kanhereand, and S. A. Blundell. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92, 135506.
- [20]. B. Song and P. L. Cao. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123, 144312.
- [21]. S. Krishnamurty, K. Joshi, S. Zorriasatein, and D. G. Kanhere. *J. Chem. Phys.*, 2007, 127, 054308.
- [22]. N. Gaston and A. J. Parker. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, 501, 375.
- [23]. N. Drebov, F. Weigend, and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 044314.
- [24]. S. Nunez, J. M. Lopez, and A. Aguado. *Nanoscale*, 2012, 4, 6481.
- [25]. K. G. Steenbergen and N. Gaston. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 15325.
- [26]. C. Y. Cha, G. Gantefor, and W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100, 995.
- [27] A. Schnepf and H. Schnockel. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 3532
- [28]. X. Ta and P. J. Dagdigian. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 2642.
- [29]. H. J. Himmel and B. Gaertner. *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 5936.
- [30]. J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York (1974).
- [31]. D. J. Stroud and M. J. Stott, *J. Phys. F* 5, 1667 (1975).
- [32]. D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*, University of
- [33] (a) R. J. Wehmschulte, R. Peverati and D. R. Powell, *Inorg.Chem.*, 2019, 58, 12441–12445; (b) T. Chu and G. I. Nikonov, *Chem. Rev.*, 2018, 118, 3608–3680.

- [34] (a) M. R. Lichtenthaler, A. Higelin, A. Kraft, S. Hughes, A. Steffani, D. A. Plattner, J. M. Slattery and I. Krossing, *Organometallics*, 2013, 32, 6725–6735; (b) J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer and I. Krossing, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 3228–3231.
- [35]. X. Xie, L. Lin, R-Y. Liu, Y.F. Jiang, Q. Zhu, A. Xu, *J. Mater. Chem.* 3(2015) 8055-8061.
- [36] P. Wierzchowski, Kinetics of catalytic oxidation of carbon monoxide and methane combustion over alumina supported Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> or V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 53–65
- [37] K. Shimura, T. Yoshida, H. Yoshida, Photocatalytic activation of water and methane over modified gallium oxide for hydrogen production, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11466–11474.
- [38] T. Davies, S.H. Taylor, The oxidative dehydrogenation of propane using gallium–molybdenum oxide-based catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 220 (2004) 77–84.
- [39] .H.J. Himmel, B. Gaertner, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 5936.
- [40]. B.O. Roos, R. Lindh, P. ° A. Malmqvist, V. Veryazov, P.O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* 108(2004)2851.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion générale

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 chimie moléculaire, la physique de l'état solide, la chimie des surfaces, et la catalyse. Nous avons effectué une étude détaillée sur la stabilité et les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de clusters GaMo) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette étude théorique a permis d'aboutir aux suivantes :

Pour les clusters GaMo, les calculs basés sur l'énergie de fragmentation, la différence d'énergie au second ordre et l'énergie du gap HOMO/LUMO montrent que les clusters Ga<sub>4</sub>Mo, Ga<sub>3</sub>Mo et Ga<sub>6</sub>Mo présentent une très grande stabilité, comparés aux autres clusters de même taille. L'énergie du gap HOMO/LUMO pour ces clusters varie de 0.047 à 1.1 eV, et la valeur maximale a été observée pour le cluster Ga<sub>6</sub>Mo (1.10 eV). Ceci indique un comportement presque semi-conducteur pour ces clusters. 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 GaMo peuvent facilement accepter des électrons de leur environnement. La réactivité de chaque atome dans les clusters GaMo a été évaluée à l'aide de la fonction de Fukui condensée ( $f_k^-$ ). Les résultats obtenus montrent que la réactivité des clusters binaires GaMo est principalement localisée sur l'atome de Mo, et les atomes de Ga ont été trouvés moins réactifs. Par conséquent, l'atome de Mo dans ces clusters binaires peut être considéré comme le site le plus actif qui subit des réactions avec des réactifs électrophiles. Le moment magnétique des clusters GaMo dépend de leur structure et de leur état électronique. La plus grande valeur du moment magnétique a été observée pour les deux clusters Ga<sub>2</sub>Mo et Ga<sub>3</sub>Mo (1  $\mu_B$ /atome). Les calculs du magnétisme de ces clusters montrent que le moment magnétique est localisé sur les atomes de molybdène constituant le cluster.