



Structures et propriétés d'agrégats de silicium dopés avec des alcalins

Cristina-Elena Sporea

► To cite this version:

Cristina-Elena Sporea. Structures et propriétés d'agrégats de silicium dopés avec des alcalins. Physique mathématique [math-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT : . tel-00175624v2

HAL Id: tel-00175624

<https://theses.hal.science/tel-00175624v2>

Submitted on 15 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le

12 septembre 2007

par

CRISTINA-ELENA SPOREA

TITRE :

Structures et propriétés d'agrégats de silicium dopés avec des alcalins

Directeur de thèse :

Monique **AUBERT-FRÉCON**
Franck **RABILLOUD** (co-encadrant)

JURY : Mme. Monique **AUBERT-FRÉCON**

M. Christian **BORDAS**

M. Henry **CHERMETTE**

M. Jean-François **HALET**

M. Franck **RABILLOUD**

M. Fernand **SPIEGELMAN**

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Remerciements

Par cette première page, je tiens à dédicacer ce manuscrit à toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue pendant ces trois dernières années.

Je remercie sincèrement Monsieur Christian Bordas, Directeur du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire pour la préparation de ma thèse et pour sa participation au Jury.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Henry Chermette d'avoir accepté de présider le Jury et d'avoir manifesté de l'intérêt pour nos résultats. Messieurs Fernand Speigelman et J-F Hallet ont accepté la laborieuse tâche de rapporteur : je ne saurais trop les remercier pour le temps et de l'attention qu'ils ont consacrés à la lecture de mon manuscrit et pour les nombreuses améliorations qu'ils y ont apportées.

Encore merci Franck pour avoir encadré cette thèse. J'ai pu bénéficier de ta profonde connaissance du domaine, de tes conseils et commentaires toujours constructifs, qui ont permis de faire avancer le travail plus loin que je ne l'imaginais. Ta patience, ta disponibilité et ta gentillesse ont largement contribué à me laisser un excellent souvenir de mon passage à Lyon.

J'aimerais remercier Madame Monique Frécon, mon directeur de thèse, qui m'a accordée sa confiance tout au long de ces trois années. En juin 2004, vous m'avez proposé un sujet de thèse sur l'étude théorique des agrégats alors que je n'avais jamais effectué le moindre travail de recherche dans ce domaine. Depuis, je pense m'être rattrapée, les études sur les différents agrégats silicium-alcalin que vous m'avez proposées, s'étant enchaînées les unes aux autres avec succès. J'aimerais également vous témoigner ma plus sincère reconnaissance pour la patience et la gentillesse dont vous avez fait preuve face à mes innombrables questions, et pour nos discussions, sans lesquelles ce travail ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui.

Bien sûr, je ne peux oublier l'équipe des informaticiens, Francisco et Sad ; la secrétaire, Aurélie et les autres doctorants du LASIM. Je tiens aussi à remercier mes collègues de bureau Julien, Marta, Katarzyna et Moussab.

Evidemment, je ne peux clore ces lignes sans une pensée pour mes proches, ma famille et mes amis. Une attention toute particulière va à mes parents, mes grands-parents, mon frère et à Vali qui me soutiennent et m'encouragent depuis toujours. Je remercie également mes amis, de Lyon ou d'ailleurs, et spécialement Codrut, Liliana, Sorin, Vasile, Nicoleta, Adi, Mircea et Cristina A. Et tous les autres du laboratoire RMN, pour partager chaque repas de midi. Un grand merci à Loredana pour les trois années de colocation, pour m'avoir acceptée, aidée et soutenue, et à Cristina C. pour son bon accueil à Lyon, et à toi, Radu.

Pour ceux que j'aurais oubliés, je ne l'ai pas fait exprès, mais merci à vous.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction	3
1 CHAPITRE I.....	7
Contexte bibliographique	7
1.1. STRUCTURES GEOMETRIQUES D'AGREGATS DE SILICIUM PUR	9
1.1.1. Petits agrégats (2-10 atomes).....	9
1.1.2. Agrégats de taille moyenne (12-27 atomes)	10
1.1.3. Gros agrégats (> 27 atomes)	12
1.2. PROPRIETES ENERGETIQUES DES AGREGATS DE SILICIUM.	13
1.2.1. Potentiel d'ionisation	13
1.2.2. Energie de liaison de Si_n	15
1.2.3. Electroaffinité.....	16
1.3. DOPAGE DES AGREGATS DE SILICIUM AVEC DES METAUX.	17
1.3.1. Dopage avec des métaux non alcalins.....	18
1.3.2. Dopage avec des alcalins	20
1.3.3. Dopage pour stabiliser les cages	21
Bibliographie.....	23
2 CHAPITRE II.....	27
Méthodes de calculs théoriques.....	27
2.1. GENERALITES	27
2.2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER	28
2.3. METHODE POUR LA SOLUTION DU PROBLEME ELECTRONIQUE	30
2.3.1. Méthode de Hartree-Fock	31
2.3.2. Fonctions atomiques de base utilisées dans l'approximation LCAO	35
2.3.3. Méthodes post Hartree-Fock: traitement de la corrélation électronique.....	37
2.3.3.1. Méthodes à référence unique.....	38
2.3.3.2. Méthodes multiréférences.....	42
2.3.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	43
2.3.4.1. Fondements de la théorie.....	43
2.3.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	44
2.3.4.3. Méthodologie de Kohn-Sham.....	45
2.3.4.4. Fonctionnelles utilisées en DFT	46
2.3.5. Pseudo-potentiels.	50
2.4. OPTIMISATION DE GEOMETRIE ET ANALYSE DE CHARGE	51
2.4.1. Géométrie d'équilibre	51
2.4.2. Fréquences de vibration.....	52
2.4.3. Analyses de population.....	53
2.4.3.1. Analyse de Mulliken.....	53
2.4.3.2. Analyse NPA (Natural Population Analysis)	54
2.5. LES PRINCIPAUX LOGICIELS DE CHIMIE QUANTIQUE.....	55
Bibliographie.....	57
3 CHAPITRE III	59
Les structures de petits agrégats de silicium-alcalin $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)}$ ($1 \leq n \leq 6$; $1 \leq p \leq 2$), $M=\text{Li, Na, K}$	59
3.1. METHODOLOGIE	59
3.1.1. Programme de calculs et interface utilisés.....	59
3.1.2. Choix de la base et de la méthode	59
3.1.3. Premiers tests pour les diatomiques $\text{SiM}^{(+)}$, considérés comme le « plus petit agrégat » de la série.	62
3.2. RESULTATS POUR LES AGREGATS $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)}$	63
3.2.1. Structures d'équilibre des agrégats neutres de type Si_nM ($n=1-6$) ($M=\text{Li, Na, K}$)	63
3.2.1.1. Si_nNa [14].....	64
3.2.1.2. Si_nLi [15]	65

3.2.3.2.	Si_nLi^+ [15].....	76
3.2.3.3.	Si_nK^+ [16].....	77
3.2.4.	<i>Structure d'équilibre des agrégats chargés de type Si_nM_2^+ ($n>1$) ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)</i>	79
3.2.4.1.	Si_nNa_2^+ [14]	79
3.2.4.2.	Si_nLi_2^+ [15].....	87
3.2.4.3.	Si_nK_2^+ [16].....	89
3.3.	RESUME ET CONCLUSIONS	90
	<i>Bibliographie</i>	86
4	CHAPITRE IV	89
	<i>Propriétés électroniques et énergétiques des agrégats Si_nM_p</i>	89
4.1.	TRANSFERT DE CHARGE	89
4.2.	POTENTIEL D'IONISATION VERTICAL ET ADIABATIQUE	100
4.2.1.	Si_nNa_p	94
4.2.2.	Si_nLi_p	96
4.2.3.	Si_nK_p	98
4.3.	ENERGIE DE LIAISON	108
4.4.	MOMENT DIPOLAIRE	111
4.5.	POLARISABILITE DIPOLAIRE STATIQUE.....	114
	<i>Bibliographie</i>	116
5	CHAPITRE V	118
	<i>Stabilité de cages de silicium dopées avec des alcalins</i>	118
5.1.	INTRODUCTION	118
5.2.	ARTICLE	119
6	CHAPITRE VI	142
	<i>Conclusions et Perspectives</i>	142

Introduction

Le domaine de la physique des agrégats, ouvert depuis une vingtaine d'années, est un champ d'investigation intéressant pour la compréhension des effets de taille dans les systèmes de dimensions finies. Les agrégats formés d'atomes covalents constituent à eux seuls une part importante de la discipline : « physique des agrégats », et possèdent une variété de formes impressionnante. En particulier, le carbone et le silicium, bien qu'ayant une configuration électronique fondamentale similaire, conduisent à des agrégats homogènes avec des géométries complètement différentes. Le carbone a tendance à former des cages vides de type fullerène, alors que silicium conduit à des structures tridimensionnelles compactes. L'étude des agrégats mixtes formés de deux (ou plus) types d'atomes permet d'explorer les propriétés par rapport à celles des agrégats purs. Les propriétés des nouveaux systèmes obtenus, ou les perturbations associées au dopage, constituent aussi un sujet de recherche assez largement abordé.

L'importance du silicium et de ses applications n'est plus à démontrer aujourd'hui. En particulier, ses applications en électronique comme les transistors ou les cellules solaires sont très célèbres, et la plus grande révolution de ce siècle est sûrement en grande partie due au développement des micro-puces, véritables cerveaux en silicium des ordinateurs. Aussi les études réalisées sur des agrégats de silicium sont intéressantes et potentiellement utiles. La production d'agrégats de matériaux semi-conducteurs, en particulier de silicium, est devenue un domaine de recherche très actif ces dernières années.

L'étude théorique des petits agrégats permet d'interpréter et de comprendre les résultats expérimentaux existants, elle permet aussi d'étudier des propriétés utiles à connaître qui sont difficilement accessibles à l'expérience. Par exemple, la structure géométrique, qui est une donnée essentielle pour l'interprétation et l'analyse des résultats, reste très délicate à déterminer expérimentalement, et ne peut se faire que de manière indirecte. Par contre elle est directement accessible aux études théoriques associant méthodes de chimie quantique pour le calcul d'énergie et procédés d'optimisation de géométrie. Pour cette raison nous avons réalisé une étude théorique systématique des petits agrégats mixtes silicium-alcalin, Si_nM_p , ($n=1-6$ et $p=1-2$, $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), neutres et cations, pour trouver leurs structures les plus stables et pour les caractériser du point de vue énergétique.

Une de nos motivations est de comparer ces agrégats mixtes aux agrégats de silicium pur déjà étudiés dans la littérature. Dans les systèmes mixtes, on s'attend à un transfert de

charge électronique des atomes alcalins vers les atomes de silicium, ce qui devrait aboutir à des propriétés électroniques différentes de celles des agrégats de silicium pur et peut-être ouvrir de nouvelles perspectives pour d'éventuelles utilisations. Cette étude est aussi motivée par un intérêt fondamental : étudier un système mixte covalent-métal. Alors que les atomes de silicium sont liés par des interactions de type covalent, les alcalins sont liés par des interactions de type métallique. Par conséquent, on cherchera à comprendre et à caractériser la stabilité des agrégats mixtes. On s'attend à trouver un agrégat gouverné par des liaisons covalentes lorsque les atomes de silicium sont en excès ou au contraire par des interactions plus métalliques lorsque les alcalins sont en excès.

Nous avons étudié théoriquement ces composés mixtes Si_nM_p par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons cherché les structures géométriques les plus stables et nous avons calculé quelques propriétés pouvant être mesurées expérimentalement : l'énergie de liaison, le potentiel d'ionisation, le moment dipolaire et la polarisabilité. En particulier nous avons validé notre approche théorique par comparaison avec des mesures expérimentales existantes, portant sur le potentiel d'ionisation des agrégats Si_nNa_p .

Le premier chapitre est consacré à la présentation succincte de l'état actuel des connaissances sur ces agrégats de silicium, qui constituent l'objet de notre étude. Après avoir décrit la situation actuelle pour les agrégats de silicium pur, concernant les propriétés structurales, nous décrivons la situation pour les agrégats dopés avec différents métaux et des alcalins.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons succinctement les méthodes *ab initio* que nous avons utilisées. Nous abordons les deux grandes familles de calculs quantiques : d'une part, l'approximation Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique par des méthodes post-Hartree-Fock, et d'autre part, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous présentons aussi une description générale de l'optimisation de géométrie et de l'analyse de charge.

Dans le chapitre 3, nous présentons l'étude *ab initio* des agrégats Si_nM_p et de leurs cations $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)}$ où $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, au niveau DFT/B3LYP. Dans une première partie nous décrivons les calculs tests pour les diatomiques, considérés comme les plus petits agrégats de la série. Nous présentons ensuite les premiers résultats sur les petits agrégats, jusqu'à 6 atomes de silicium avec un ou deux atomes d'alcalin.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude systématique des propriétés physico-chimiques des agrégats de silicium dopés avec des métaux alcalins dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/B3LYP). Nous présentons les résultats pour les potentiels

d'ionisation et les énergies de liaison en fonction de la taille. Le moment dipolaire et la polarisabilité sont également calculés pour chaque agrégat. Nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales lorsqu'elles existent.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous présentons les résultats de notre étude sur des agrégats de silicium plus gros : avec 10-20 atomes de silicium disposés en structure de cages dans lesquelles on place à l'intérieur un alcalin. Nous étudions la stabilité de ces édifices et nous la comparons aux structures d'agrégats de même taille avec l'atome alcalin adsorbé en surface.

Cette thèse a donné lieu à quelques publications, dont les références sont indiquées ci-après :

1. C. Sporea, F. Rabilloud, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon,
Ab initio study of neutral and charged $\text{Si}_n\text{Na}_p^{(+)}$ ($n \leq 6$, $p \leq 2$) clusters
[J. Phys. Chem. A **110**, 1046-1051 \(2006\)](#)
2. C. Sporea, F. Rabilloud, X. Cosson, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon,
Theoretical study of mixed silicon-lithium clusters $\text{Si}_n\text{Li}_p^{(+)}$ ($n=1-6$, $p=1-2$)
[J. Phys. Chem. A **110**, 6032-6038 \(2006\)](#)
3. C. Sporea, F. Rabilloud, M. Aubert-Frécon,
Charge transfers in mixed silicon-alkali clusters and dipole moments
[J. Mol. Struct.: THEOCHEM **802**, 85-90 \(2007\)](#)
4. F. Rabilloud, C. Sporea,
Ab initio investigation of structures and properties of mixed silicon-potassium Si_nK_p and $\text{Si}_n\text{K}_p^{+}$ ($n \leq 6$, $p \leq 2$) clusters,
[J. Computational Methods on Science and Engineering, in press.](#)
5. C. Sporea, F. Rabilloud,
Stability of alkali-encapsulating silicon cage cluster
[J. Chem. Phys, accepté \(septembre 2007\)](#)

Chapitre I

Contexte bibliographique

L'étude de la structure et des propriétés physiques des agrégats de silicium est un secteur de recherche extrêmement actif en raison de l'importance du silicium dans la science fondamentale ainsi que dans les technologies appliquées [1]; citons par exemple la luminescence dans des agrégats nanostructurés de silicium [2] et l'apparition de cristaux de silicium photoniques avec des applications dans les nanotechnologies [3].

Durant ces deux dernières décennies les agrégats de silicium ont été beaucoup étudiés en parallèle avec les agrégats de carbone. Les différences et les ressemblances entre les deux types d'agrégats atomiques ont été mises en évidence dans de nombreuses publications [4]. Les deux éléments appartiennent à la même colonne du tableau périodique mais ne donnent pas pour autant lieu au même type de liaison. Le carbone favorise une hybridation sp^2 assurant la stabilité des structures fullerènes à partir d'une certaine taille. Les agrégats plus petits forment des structures linéaires ou en forme d'anneau. En revanche, le silicium privilégie une hybridation sp^3 qui favorise des structures compactes tridimensionnelles. Aucune structure de fullerène n'a été identifiée pour des agrégats Si_n . La richesse des structures et les propriétés intéressantes des fullerènes de carbone ont incité à des études parallèles des agrégats de Si, non seulement parce que le carbone et le silicium sont des éléments du même groupe dans la table périodique, mais surtout parce que le silicium a des grandes applications potentielles dans des puces d'ordinateur, des dispositifs microélectroniques, des catalyseurs et des nouveaux composés de superconductivité.

Les méthodes expérimentales peuvent rarement déterminer directement la structure des agrégats atomiques. Par conséquent, le calcul est un moyen indispensable pour trouver la structure géométrique des agrégats. La détermination des structures se fait en deux temps. Tout d'abord, on calcule par des moyens théoriques appropriés les structures les plus stables puis les propriétés physico-chimiques associées à ces structures. Ces propriétés étant mesurées expérimentalement, la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées permet de déterminer la structure de l'agrégat présent dans l'expérience. Le plus souvent, lorsque l'expérience est réalisée à basse température seuls les isomères de plus basse énergie sont présents.

La prédiction des structures des agrégats nécessite à la fois un calcul d'énergie précis et une exploration des configurations géométriques la plus complète possible. Pour des systèmes avec un petit nombre d'atomes, des méthodes *ab initio* de chimie quantique précises (la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode perturbative Moller Plesset d'ordre deux (MP2) ou quatre (MP4), la méthode Coupled Cluster, etc.) sont habituellement utilisées pour calculer l'énergie de structures géométriques choisies par intuition physique ou par référence à des résultats connus sur des systèmes comparables. En revanche, à partir d'une certaine taille, la détermination de l'isomère le plus stable nécessite l'exploration d'un très grand nombre de configurations géométriques et les méthodes *ab initio* deviennent trop lourdes, c'est à dire trop coûteuses en ressources informatiques, pour calculer l'énergie. On a alors recours à des calculs d'énergie approchés (méthodes semi-empiriques, hamiltonien de type Hückel, etc.) peu coûteux, couplés à des méthodes d'exploration des configurations géométriques très robustes (méthodes Monte-Carlo, Basing-Hopping, algorithmes génétiques, etc.).

Aujourd'hui, les structures les plus stables des petits agrégats (jusqu'à une dizaine d'atomes) de silicium sont connues grâce à de nombreux travaux théoriques [5-14] et ont été confirmées par des études expérimentales [15]. En revanche, pour les agrégats plus gros la détermination de la structure la plus stable est encore un sujet ouvert malgré de très nombreuses études publiées récemment [4,13,16-20]. Les résultats sont encore très dépendants de la méthode de calcul de l'énergie et aussi de l'algorithme d'exploration de l'espace des configurations géométriques.

Depuis quelques années, un intérêt s'est porté sur le dopage des agrégats de silicium par des métaux en vue d'améliorer les propriétés électroniques des agrégats de silicium pour d'éventuelles applications notamment en microélectronique. La plupart des études publiées jusqu'à présent portent sur l'interaction des métaux de transition avec le silicium. Toutefois, certaines études ont aussi abordé l'interaction du silicium avec un alcalin.

Nous allons maintenant présenter de façon succincte un état des lieux des connaissances des structures et des propriétés physico-chimiques des agrégats de silicium pur puis des agrégats dopés.

1.1. Structures géométriques d'agrégats de silicium pur

1.1.1. Petits agrégats (2-10 atomes)

Les très nombreuses études théoriques effectuées sur les agrégats de silicium de petite taille (Si_n , $n \leq 10$) [6, 7, 9, 10, 12-14, 21-23] ont permis d'avoir une idée assez précise de leur géométrie et de leur structure électronique. Jusqu'à $n=8$, les structures les plus stables sont confirmées par des données expérimentales de spectroscopie de photoélectrons sur des anions [24], des mesures de spectroscopie infrarouge [25] et Raman [26] sur des agrégats isolés en matrice.

Une des premières études théoriques concernant les structures d'agrégats de silicium est celle de Raghavachari et al. [10] qui ont effectué des calculs Hartree-Fock et MP4. Pour les petits agrégats de silicium jusqu'à $n=4$ la structure la plus stable est plane. Pour Si_3 - Si_6 les structures les plus stables sont des structures correspondant à un triangle isocèle (Si_3), un losange plan (Si_4), une bipyramide trigonale (Si_5), une bipyramide trigonale avec un atome adsorbé sur une liaison (Si_6).

Yang et al. [23] ainsi que Nigam et al. [27] ont calculé les structures, pour les petits agrégats de silicium pur, Si_n ($n=2-11$), neutres et anions avec des méthodes DFT utilisant des fonctionnelles hybrides et pures. Les structures les plus basses en énergie sont identiques à celles obtenues par Raghavachari pour $n \leq 6$ et sont présentées sur la figure 1.1. Pour $n=8$, la structure la plus stable est de symétrie C_{2h} et la structure de Si_9 est un cube déformé avec un atome de silicium attaché sur une face du cube [14, 23, 27]. La structure la plus stable pour Si_{10} est un prisme trigonal avec quatre atomes de silicium attachés sur quatre faces du prisme. Si_{10} a été beaucoup étudié au niveau théorique [6, 9, 12, 27] ; la structure la plus stable est de symétrie C_{2v} .

Plusieurs études ont montré que les tailles 7 et 10 sont des « nombres magiques » pour leur stabilité et abondance.

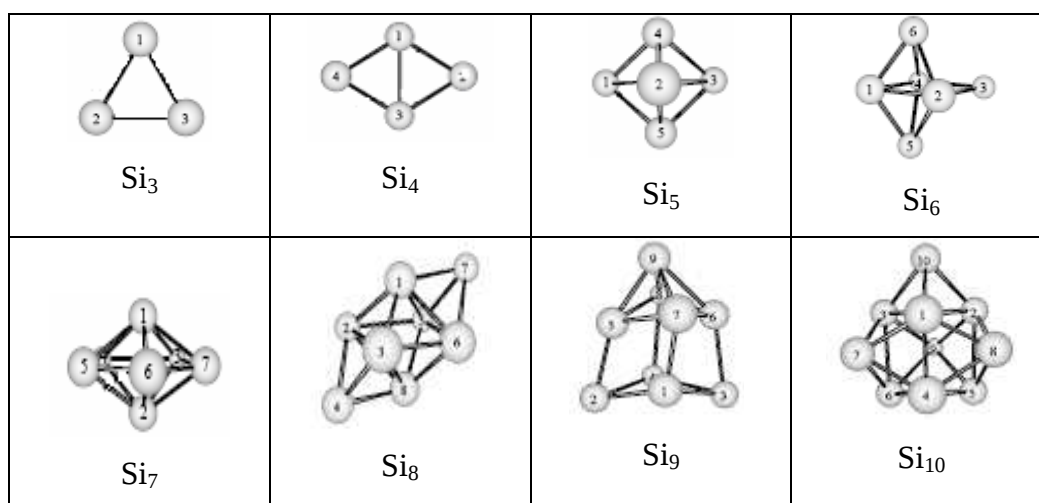


Figure 1.1. Géométries des agrégats pour Si_n (n=2-10) d'après Yang *et al.* [23]

1.1.2. Agrégats de taille moyenne (12-27 atomes)

La détermination théorique des structures les plus stables pour des agrégats de taille moyenne (n=12-27) est une tâche très complexe car l'exploration complète de la surface de potentielle est quasiment impossible. Des calculs en DFT effectués par Liu *et al.* [12] avec une approximation de densité locale (LDA-Local Density Approximation) et de gradient généralisé (GGA-Generalized Gradient Approximation) donnent des structures en accord avec leurs résultats expérimentaux concernant la mobilité de cations dans un gaz d'hélium utilisant la méthode de la trajectoire [12]. On peut voir sur la figure 1.2, les structures proposées par ces auteurs pour les agrégats neutres dont les tailles sont comprises entre douze et dix-sept atomes. La recherche du minimum global a été faite en deux étapes : tout d'abord une première série de calculs avec un hamiltonien de type tight-binding couplé à un algorithme génétique permet de sélectionner un nombre restreint de structures en explorant le mieux possible l'espace des configurations puis, ces structures sélectionnées sont réoptimisées localement avec un calcul DFT.

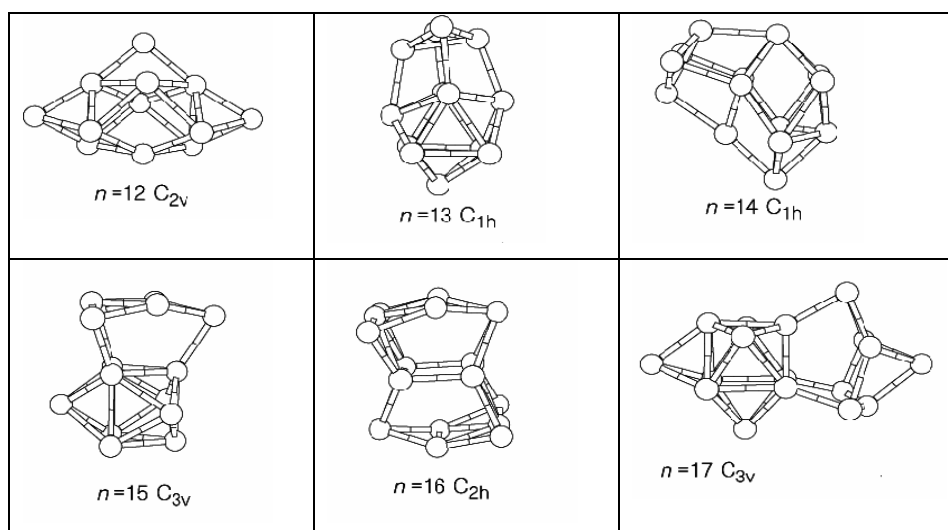


Figure 1.2. Structures obtenues avec des calculs DFT/LDA pour les agrégats Si_n neutres ($n=12-17$) [12]

Les calculs théoriques ainsi que les expériences [30] montrent que les agrégats Si_n ($16 < n < 28$) présentent une structure allongée (prolate) comme on le voit sur la figure 1.3 [20]. Là encore, la recherche du minimum global a été faite en deux temps : un algorithme génétique avec une méthode semi-empirique MSINDO a permis de sélectionner quelques structures qui ont ensuite été réoptimisées en DFT/B3PW91.

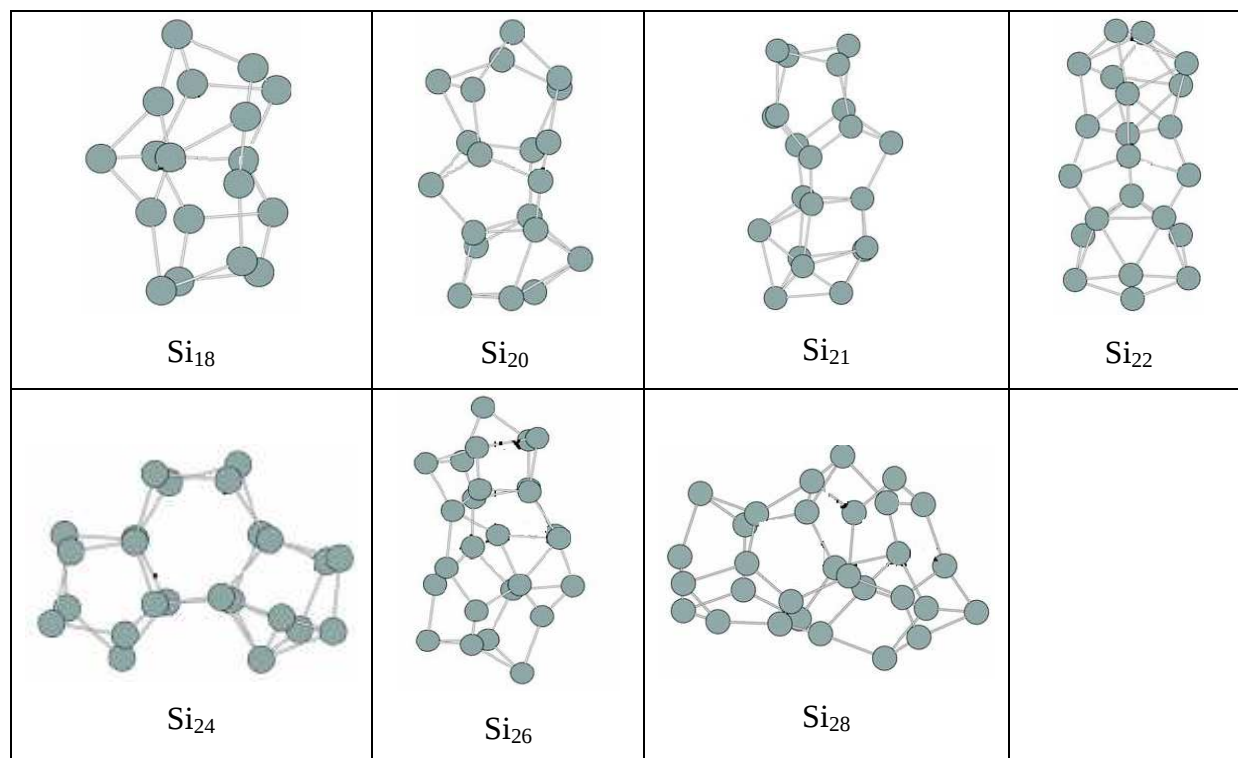


Figure 1.3. Quelques structures pour les agrégats de taille moyenne [20]

L'obtention de la structure la plus stable peut dépendre du niveau d'exploration de l'espace des configurations mais aussi de la méthode et/ou de la fonctionnelle utilisée pour décrire la surface de potentiel. Yoo et Zeng [19] avec la fonctionnelle B3LYP ont trouvé des isomères très légèrement différents de ceux de la figure 1.3.

1.1.3. Gros agrégats (> 27 atomes)

Les expériences de mobilité d'ions [30, 31] montrent que les agrégats adoptent une structure presque sphérique pour des tailles supérieures à ~ 25 atomes. Récemment, des expériences de spectroscopie de photoélectrons couplées à des calculs DFT ont montré une transition structurale des structures prolates vers des structures sphériques à $n = 27$ pour les anions Si_n^- [32]. Les calculs prédisent aussi l'existence de cette transition pour $n \sim 25-28$ [20]

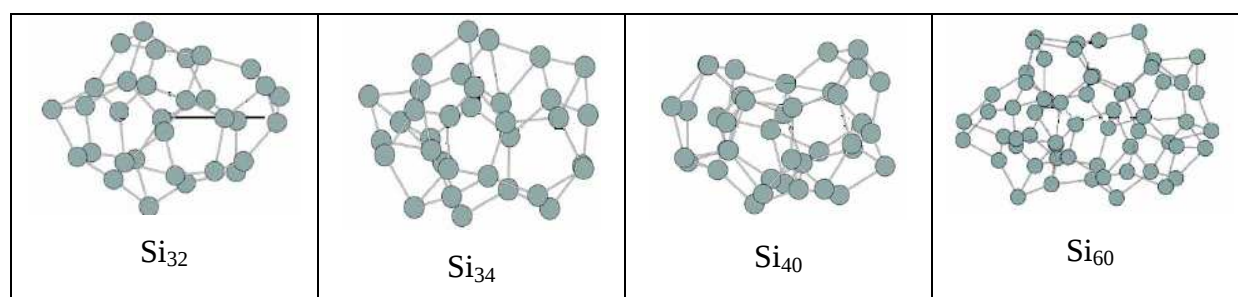


Figure 1.4. Quelques structures pour les gros agrégats [20]

Les agrégats avec plus d'une vingtaine d'atomes de silicium sont quasi-sphériques même s'ils ne forment pas de structures de type cristallin à cette dimension. De nombreuses études ont concerné la possibilité de fabriquer des structures de type fullerènes avec du silicium. Mais les cages vides de silicium ont été trouvées instables parce que les orbitales de valence des atomes de silicium ne peuvent pas former une hybridation sp^2 comme le carbone. Pour saturer les liaisons des structures de fullerènes de silicium et pour stabiliser les structures de cages on peut par exemple, introduire un nombre supplémentaire d'atomes pour remplir l'intérieur de la cage, pour former une hybridation sp^3 [33]. Pour essayer de stabiliser des cages, certains auteurs [18, 19] ont aussi proposé de remplir les cages avec quelques atomes de silicium formant alors des agrégats du type endohédral $\text{Si}_p@\text{Si}_m$ ($p \leq 6$, $m \leq 45$). Les géométries calculées pour Si_n avec $n=33$, 39, et 45 ressemblent à des cages pleines très compactes, et sont caractérisées par un faible nombre de liaisons pendantes. Toutefois de

telles structures se déforment fortement une fois optimisées et ne ressemblent guère à un fullerène.

1.2. Propriétés énergétiques des agrégats de silicium.

1.2.1. Potentiel d'ionisation

Les potentiels d'ionisation (PI) peuvent être utilisés pour identifier de façon indirecte les isomères présents dans les expériences. Par exemple, si les PI calculés reproduisent les données expérimentales, cela constitue une preuve indirecte que les structures calculées sont correctes. On distingue deux façons de calculer le PI : le PI adiabatique (PI_a) est la différence d'énergie entre les isomères les plus stables du neutre et du cation alors que le PI vertical (PI_v) est obtenu en calculant l'énergie du cation à la géométrie du neutre. Le PI_a est une borne inférieure à la valeur expérimentale tandis que le PI_v est une borne supérieure. Le potentiel d'ionisation a été beaucoup étudié précédemment en utilisant diverses théories comme MP4, LDA, PLSD. En principe, le potentiel d'ionisation des agrégats devrait graduellement diminuer avec l'augmentation de la taille de l'agrégat. Il y a un bon accord entre les potentiels d'ionisation verticaux calculés [12, 17] et les valeurs mesurées [21] pour les tailles Si_2 - Si_{11} (tableau 1.1)

Parmi les premiers calculs de potentiels d'ionisation, citons les calculs de Raghavachari et al. [10]. La géométrie était optimisée au niveau Hartree-Fock suivi d'un calcul MP4 pour obtenir l'énergie. Les résultats sont donnés pour les petits agrégats Si_2 - Si_6 et la variation avec n présente deux minima pour Si_2 et Si_6 . Ces calculs sous-estiment les PI expérimentaux. Ils ont été améliorés quelques années plus tard par Zhu et Zeng [7, 17] avec une optimisation géométrique au niveau MP2. Enfin, plusieurs études DFT ont été publiées. La première est celle de Landman et al. [11]. Les valeurs DFT présentent en général un meilleur accord avec les données expérimentales que les valeurs Möller-Plesset.

Agrégats	PI_v HF- MP4[10]	PI_v^* MP2[7]	$PI_v - PI_a$ DFT[11]	$PI_v - PI_a$ DFT (LDA) [12]	$PI_v - PI_a$ DFT (PWB) [12]	PI expt [21]
Si	8.0		8.39-8.39	8.28	8.30	
Si_2	7.5	7.87	8.11-7.99	7.94-7.04	7.86-7.87	> 8.49
Si_3	7.9	7.88	8.29-8.21	8.18-8.27	8.11-8.20	> 8.49
Si_4	7.9	8.09	8.26-7.99	7.87-8.17	7.74-8.06	7.97-8.49
Si_5	7.8	8.02	8.44-8.26	8.25-8.32	8.12-8.18	7.97-8.49
Si_6	7.5	7.84	8.15-7.72	7.85-7.99	7.76-7.89	7.97-8.49

Agrégats	PI _v HF- MP4[10]	PI _v [*] MP2[7]	PI _v - PI _a DFT[11]	PI _v - PI _a DFT (LDA) [12]	PI _v - PI _a DFT (PWB) [12]	PI expt [21]
Si ₇		7.86	8.21-7.93	8.11-8.14	8.02-8.04	7.90
Si ₈		7.16	7.58-7.38	7.29-7.44	6.61-7.18	7.46-7.87
Si ₉		7.53	7.61-7.29	7.63-7.65	7.44-7.56	7.46-7.87
Si ₁₀		7.95	8.22-7.91	8.02-8.8	7.82-7.91	7.90
Si ₁₁		7.03		7.07-7.20	6.96-7.06	7.46-7.87

* Les valeurs de PI_v correspondent à des calculs MP2 seulement à partir de la taille 3.

Tableau 1.1. Potentiels d'ionisation pour Si_n (1≤n≤11), en eV.

Sur la figure 1.5, on donne l'évolution du PI mesuré expérimentalement comparé aux calculs DFT de Liu et al. [12].

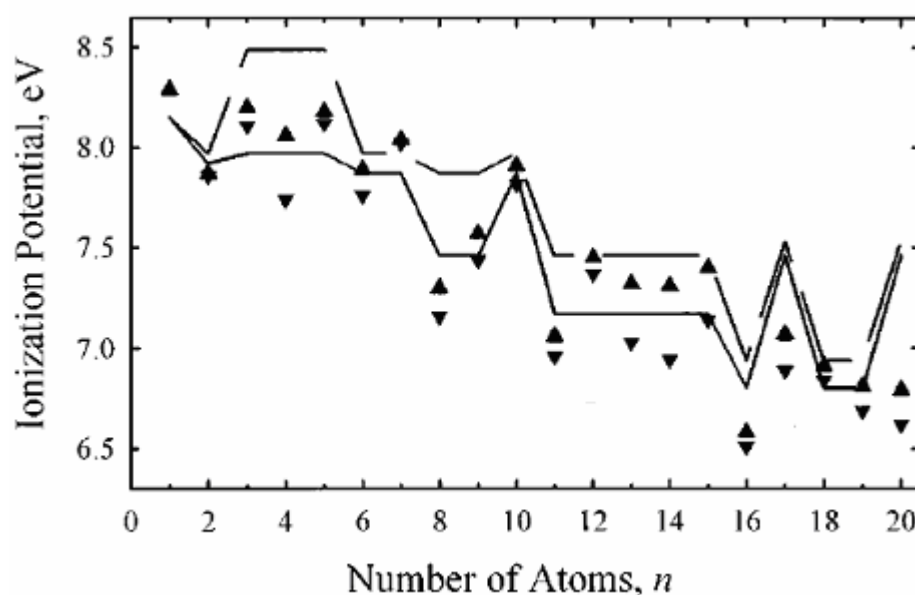


Figure 1.5. Potentiel d'ionisation des agrégats de silicium. Pour $n > 3$, les lignes continues et pointillées sont les limites inférieures et supérieures obtenues dans les expériences de Fuke et al. [21]. Les valeurs expérimentales pour l'atome et le dimère viennent de la référence [12]. Les triangles sont les potentiels verticaux (▲) et adiabatiques (▼) calculées en DFT avec la fonctionnelle Perdew-Wang-Becke 88 [12].

Le tableau 1.2. présente les potentiels d'ionisation expérimentaux et calculés pour Si₁₂-Si₂₀.

Agregats	PI _v - PI _a	PI _v - PI _a	PI _v MP2[7]	Exp[21]
	DFT (LDA) [12]	DFT (PWB) [12]		
Si ₁₂	7.43-7.60	7.37-7.45	7.25	7.17-7.46
Si ₁₃	6.85-7.03	6.68-6.84	7.52	7.17-7.46

Agregats	PI _v - PI _a DFT (LDA) [12]	PI _v - PI _a DFT (PWB) [12]	PI _v MP2[7]	Exp[21]
Si ₁₄	7.08-7.41	6.94-7.31	7.49	7.17-7.46
Si ₁₅	7.31-7.51	7.14-7.40	7.22	7.17-7.46
Si ₁₆	6.61-6.66	6.51-6.58	6.59	6.80-6.94
Si ₁₇	7.02-7.19	6.89-7.07	7.18	7.46-7.53
Si ₁₈	6.98-7.19	6.84-6.91	7.01	6.80-6.94
Si ₁₉	6.73-6.83	6.57-6.75	6.46	6.80-6.94
Si ₂₀	6.76-6.83	6.62-6.79	7.39	7.46-7.53

Tableau 1.2. Potentiels d'ionisation pour Si_n (12≤n≤20), en eV.

1.2.2. Energie de liaison de Si_n

L'énergie de liaison par atome pour les agrégats de silicium Si_n peut être calculée conformément à l'équation :

$$E_l = -[E(\text{Si}_n) - n \times E(\text{Si})]/n.$$

Parmi les premières études théoriques d'énergie de liaison, on compte celle de Raghavachari et Rohlfing [6] qui ont obtenu des valeurs qui sous-estiment les valeurs expérimentales. Les calculs avec la méthode Monte-Carlo quantique donnent des résultats plus proches de l'énergie de liaison expérimentale que LDA qui surestime l'énergie de 15-20% (tableau 1.3).

	HF [6]	HF[9]	LDA[9]	QMC[9]	CCSD(T)[7]	MP2[8]	Exp[8]
Si ₂ (D _{2h})	1.40	0.85	1.98	1.580	1.32	1.31	1.61
Si ₃ (C _{3v})	1.42	1.12	2.92	2.374	2.11	2.17	2.45
Si ₄ (D _{2h})	2.9	1.61	3.50	2.86	2.61	2.77	3.01
Si ₆ (C _{2v})	2.6	1.82	4.00	3.26	2.93	3.23	3.42
Si ₇ (D _{5h})	2.1	1.91	4.14	3.43	3.05	3.36	3.60
Si ₉ (C _s)	1.5	1.74	4.06	3.28		3.25	...
Si ₉ (D _{3h})		1.77	4.14	3.39	3.04	3.38	...
Si ₁₀ (T _d)	3.8	1.94	4.25	3.44		3.54	...
Si ₁₀ (C _{3v})		1.89	4.32	3.48	3.14		...
Si ₁₃ (I _h)		1.41	3.98	3.12			...
Si ₁₃ (C _{3v})		1.80	4.28	3.41			...
Si ₂₀ (I _h)		1.61	4.10	3.23			...
Si ₂₀ (C _{3v})		1.55	4.28	3.43			...

Tableau 1.3. Energie de liaison (eV/atome) calculée pour Si_n (2≤n≤20) avec les méthodes HF, LDA, DMC, MP2 et comparaison avec les données expérimentales [34].

L'énergie de liaison augmente rapidement avec le nombre d'atomes de silicium pour $n=2-6$, puis la croissance est très lente à partir de $n=11$ comme on le voit sur la figure 1.6 [8, 17]. Deux maxima s'observent pour $n=7$ et 10 ; ces tailles correspondent à des « nombres magiques ».

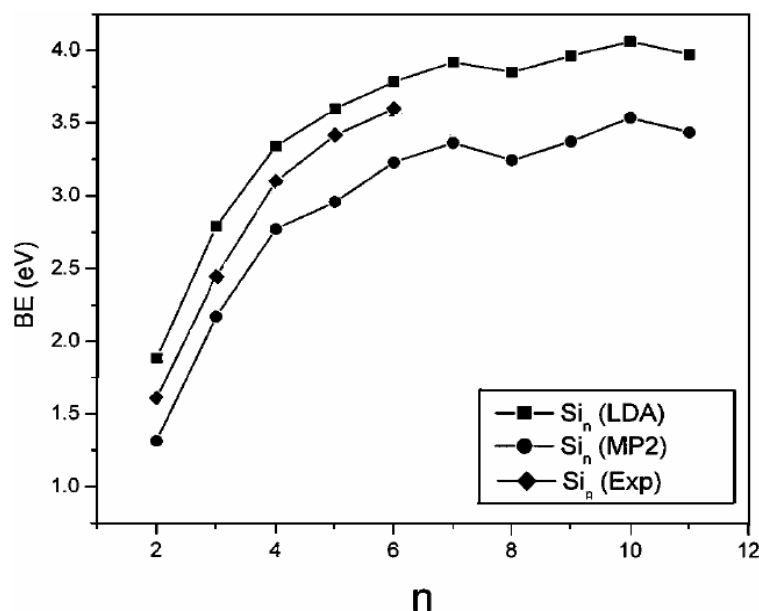


Figure 1.6. Comparaison d'après Majumder [8] de l'énergie de liaison calculée au niveau DFT et MP2 avec les valeurs expérimentales de Si_n [7].

1.2.3. Electroaffinité

L'électroaffinité des agrégats peut facilement être calculée théoriquement en faisant la différence d'énergie entre l'anion et l'agrégat neutre. L'électroaffinité adiabatique (EA_a) 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'électroaffinité verticale (EA_v), on calcule l'énergie de l'anion à la géométrie du neutre. Au niveau expérimental, on mesure plutôt l'énergie de détachement d'un électron de l'anion. La valeur seuil à partir de laquelle on voit un détachement, est une mesure de l' EA_a . Les valeurs expérimentales pour EA_v ont été publiées par Cheshnovsky [35] dans une étude de spectroscopie UV photo-électronique utilisant un laser excimère ArF de 6.42 eV. Les valeurs sont présentées dans le tableau 1.4. Pour Si_2 , la valeur expérimentale donnée par Nimlos est 2.4 eV [36], en accord avec la valeur théorique de 2.4 eV [11].

Cluster	Si ₃	Si ₄	Si ₅	Si ₆	Si ₇	Si ₈	Si ₉	Si ₁₀	Si ₁₁	Si ₁₂
EA _v (eV)	2.0	1.8	2.5	1.8	1.7	2.3	2.4	2.2	2.5	2.6

Tableau 1.4. Valeurs expérimentales de l'électroaffinité verticale [35]

Les électroaffinités verticales EA_v et adiabatiques EA_a, calculées pour les agrégats Si_n, 2 ≤ n ≤ 10, sont proches l'une de l'autre. L'EA_a présente des minima pour n=4, 7 et 10 (figure 1.7).

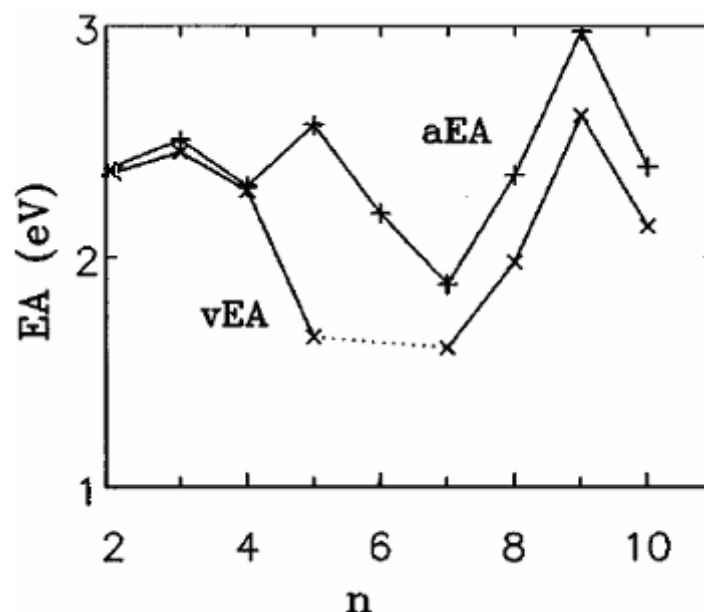


Figure 1.7. Electroaffinité pour les petits agrégats de silicium Si_n[11]

Yang et al. [23] ont publié les électroaffinités adiabatiques et verticales, calculées avec sept fonctionnelles de la densité. Les valeurs EA calculées sont : 2.16 (2.15) eV pour Si₂, 2.32 eV pour Si₃, 2.24 eV pour Si₄, 2.51 eV pour Si₅, 2.11 eV pour Si₆, 2.06 eV pour Si₇, 2.86 eV pour Si₈, 2.28 eV pour Si₉, et 2.45 eV pour Si₁₀, en accord avec les valeurs expérimentales et théoriques antérieures.

1.3. Dopage des agrégats de silicium avec des métaux.

Le dopage des agrégats par des métaux, permet de changer les propriétés électroniques des agrégats de silicium pur comme le potentiel d'ionisation, l'électroaffinité, la différence d'énergie (gap) entre les orbitales HOMO et LUMO, etc. Un intérêt particulier porte sur la compréhension des modifications de ces propriétés par rapport à celles des agrégats de silicium. Par exemple, une seule impureté de métal de transition augmente l'énergie de liaison

dans les agrégats et change la structure géométrique. Une stabilité plus grande résulte du gain en énergie de liaison (quelques dixièmes d'eV) et du gap HOMO-LUMO (plus de 1 eV).

1.3.1. Dopage avec des métaux non alcalins

Les métaux de transition (Fe, Cu, Co, Ni) se classent parmi les impuretés les plus fréquemment observées dans le silicium en raison de leur mobilité et solubilité élevées dans le silicium. Les agrégats mixtes de silicium-métal présentent une plus grande variété de géométries que les agrégats de silicium pur. L'atome métallique stabilise l'agrégat Si_n . Beck *et al.* [37] ont utilisé une technique de vaporisation laser et jet supersonique pour étudier les agrégats de taille moyenne de type MSi_n ($M = \text{Cu, Cr, Mo et W}$) par spectrométrie de masse et ont trouvé qu'ils s'avèrent plus stables par rapport à la photo-fragmentation que les agrégats Si_n de même taille.

Hiura *et al.* [38] ont encapsulé des métaux (Hf, Ta, W, Re, Ir, etc.) dans les agrégats Si_n ($n = 9, 11, 12, 13, 14$) et ont calculé les structures en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'analyse a révélé que les agrégats Si_n avec des impuretés d'atomes métalliques sous forme endohédrale sont caractérisés par une plus grande stabilité, une sélectivité forte et une grande différence d'énergie HOMO-LUMO. Dans le même temps Kaya *et al.* [39] ont étudié, en utilisant la spectroscopie de photoélectrons, des agrégats de silicium dopés avec des métaux de transition, leurs structures géométriques et électroniques.

Des études théoriques ont été faites par Binning et Bacelo [40] concernant les petits agrégats de silicium dopés avec des atomes de béryllium. Zhung [41] a étudié des agrégats de silicium dopés avec des atomes d'argent.

La géométrie, la stabilité et les propriétés électroniques des agrégats TaSi_n^+ ($n = 1-13, 16$) ont été étudiées systématiquement en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisée avec la fonctionnelle d'échange-corrélation [38, 42]. Pour les petits agrégats de TaSi_n le métal est adsorbé à la surface et les agrégats chargés gardent des structures essentiellement analogues à celles des TaSi_n neutres. Les géométries des agrégats chargés, de taille moyenne ou grande, sont différentes des géométries du neutre. Pour des agrégats contenant plus de 12 atomes de silicium, des structures de cages avec l'atome de tantale à l'intérieur ont été trouvées stables.

Les résultats théoriques de Ren *et al.* [43], montrent que l'atome de Ni dans les petits agrégats NiSi_n est adsorbé sur un site de surface, alors que pour NiSi_8 l'atome de Ni est encapsulé dans le squelette Si_8 .

A partir d'une étude comparative entre les agrégats Si_n et les agrégats Si_{n-1}Al , Majumder et al. [8] ont trouvé que la géométrie d'énergie la plus basse pour les agrégats

Si_{n-1}Al est presque semblable à celle de Si_n avec l'atome Al remplaçant un des atomes Si, ce qui crée une petite altération locale. Cependant, des différences significatives ont été observées dans leur structure électronique et dans leur comportement par rapport à la fragmentation.

Les études des agrégats de silicium dopés avec du carbone [44] ont apporté de nouvelles réponses sur le rôle d'un dopant isovalent. En particulier, la géométrie des agrégats de silicium ne change pas, ou très peu, avec l'introduction d'un atome de carbone. Ce résultat est d'ailleurs très cohérent avec un raisonnement qualitatif sur les propriétés du carbone et la variété d'hybridations possibles qu'il peut adopter. En effet, le carbone peut très bien former des liaisons dont l'hybridation sera de type sp^3 , et l'atome de carbone ayant un rayon inférieur à celui du silicium, il n'y a pas d'effets stériques indésirables. Le carbone peut donc facilement remplacer un atome de silicium dans la structure. Ce qui se passe pour la substitution de plusieurs atomes est un peu plus complexe. En effet, les atomes de carbone vont vraisemblablement être voisins pour former une liaison plus forte, mais il peut alors devenir favorable de modifier la structure globale pour adopter une configuration dont l'énergie de cohésion est encore plus grande. Pour deux atomes, il semble que les variations de géométries restent peu importantes, mais le problème devient critique pour 3, 4, ... atomes de carbone.

Bien que les règles générales qui gouvernent l'évolution de la géométrie des agrégats Si_n ne soient pas encore bien établies, l'étude des agrégats de silicium hydrogénés (Si_nH_x) est particulièrement intéressante. En effet, l'hydrogénation des agrégats permet de saturer les liaisons pendantes du silicium. L'étude des agrégats hydrogénés permettra peut-être de mieux comprendre le phénomène de photoluminescence récemment observé dans le silicium poreux [45]. Quelques groupes de théoriciens ont effectué des calculs de structures pour les agrégats de silicium hydrogénés [46]. Les structures et la stabilité de ces agrégats ont aussi été étudiées par une large variété de méthodes [47]. Cependant, la plupart des études théoriques sont limitées à de petites tailles. Les structures de Si_nH_x avec $n > 6$ sont toujours en grande partie inconnues.

1.3.2. Dopage avec des alcalins

Ces dernières années, des chercheurs [11, 48-51] ont étudié les structures des agrégats mixtes et ils ont trouvé que, doper un agrégat pur (par exemple de silicium) par un atome différent sous forme d'impureté change sensiblement la réactivité de la surface des agrégats. Ce changement dépend de deux facteurs : un facteur électronique et un facteur géométrique. [49]. Les atomes d'alcalin (sodium, lithium, ...), ont un seul électron de valence de type s faiblement attaché, et leur énergie d'ionisation est considérablement plus basse que celle de l'atome Si. En dopant un agrégat de silicium par un atome d'alcalin, l'électron de valence de l'alcalin est transféré à l'agrégat de silicium, ce qui résulte en une décroissance du potentiel d'ionisation comparativement à l'agrégat de silicium pur. Plusieurs études [52] ont été faites parce que les atomes alcalins adsorbés sur les surfaces de semi-conducteur peuvent agir comme des promoteurs en catalyse. Par exemple les molécules comme O_2 , N_2 , CO , ou NO se dissocient plus facilement sur une surface quand des alcalins y sont adsorbés.

Kishi et Kaya ont publié leurs résultats théoriques [49, 50] et expérimentaux [48, 49] pour des petits agrégats de silicium dopés avec un atome de sodium. Au niveau théorique, ils ont effectué des calculs Moller-Plesset (MP2) ou dans le formalisme de la DFT [11]. Ils ont montré que la structure des agrégats de silicium pur est légèrement perturbée quand l'alcalin est adsorbé. Au niveau expérimental, par spectroscopie de photoélectrons ils ont mesuré l'électroaffinité des agrégats. La figure 1.11 compare l'énergie d'ionisation expérimentale et calculée des agrégats Si_nNa ($1 < n < 11$) avec l'électroaffinité expérimentale des agrégats de Si_n . Comme on le voit, la dépendance en taille de l'EA des Si_n coïncide avec celle de l'énergie d'ionisation de Si_nNa , ce qui indique que le groupe Si_n reçoit un électron de valence de l'atome Na, prenant la structure électronique de l'anion Si_n^- .

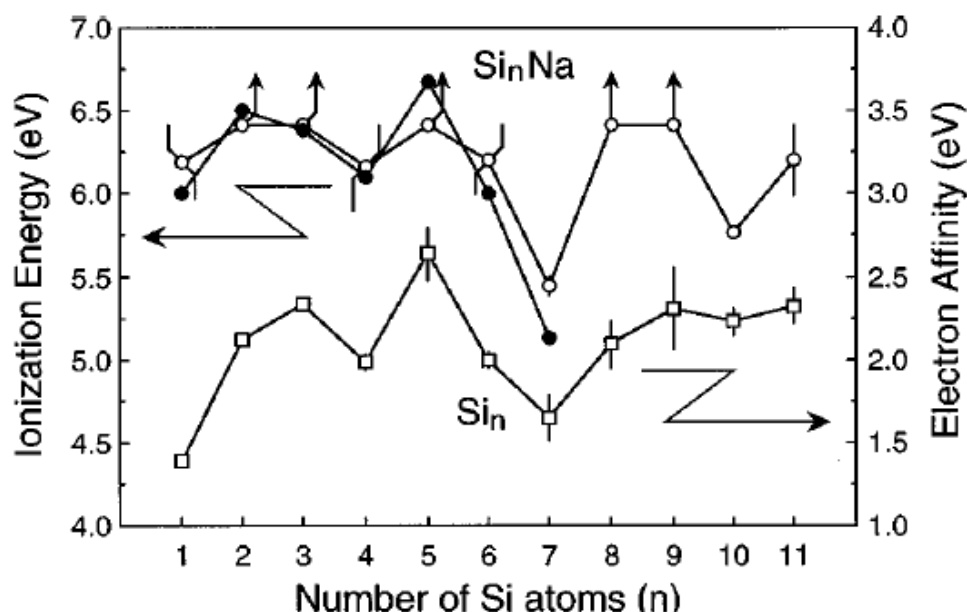


Figure 1.8. Energie d'ionisation expérimentale (○) et théorique (●) des agrégats Si_nNa en fonction du nombre d'atomes de Si et électroaffinité expérimentale (□) de Si_n [49]

Bien que le lithium et le sodium aient la même structure électronique externe, les agrégats dopés avec Li ou Na présentent des différences significatives. Par exemple, dans les petits agrégats quelques différences ont été déjà observées concernant les spectres d'absorption [53]. D'autre part, plusieurs résultats expérimentaux [54] ont montré que l'adsorption de Li sur une surface de Si diffère de celle des autres alcalins, à cause de la petite taille de Li. Récemment, Hagelberg et al. [55] ont fait des calculs DFT et ont trouvé les structures les plus stables pour des agrégats $\text{Li}_m\text{Si}_{7-m}$ ($m \leq 6$). Wang et al. ont fait une étude MP_2 sur les agrégats de silicium avec un lithium adsorbé à la surface.

1.3.3. Dopage pour stabiliser les cages

Les réseaux de nanocages (entre 20 et 60 atomes) constituent une famille de nanomatériaux présentant des propriétés remarquables dans le domaine de la supraconductivité, de la thermoélectricité ou des propriétés mécaniques. Il s'agit d'assemblages de nanocages de silicium (ou carbone) comme structure hôte pouvant intercaler des atomes invités. Lorsque ces cages sont vides, l'application de la pression favorise la transition vers le polymorphe de haute densité, c'est-à-dire que la pression détruit la structure en cages. Le dopage par des alcalins ou alcalino-terreux peut stabiliser fortement cette structure sous pression. Toutefois, l'évolution sous pression et les transitions observées dans ces matériaux sont encore mal comprises.

Plusieurs études ont été faites pour les structures de type cage avec un atome au centre. Entre les orbitales de l'atome dopant et celles des atomes de silicium se crée une interaction qui va stabiliser la structure de type cage. Si les liaisons silicium-dopant sont plus fortes que les liaisons Si-Si, les siliciums vont entourer les atomes de dopant. Les liaisons covalentes entre les atomes de silicium et les atomes de dopant sont en fait responsables de la formation et de la stabilité de la cage. Les premières études ont concerné la stabilité de la cage avec des métaux de transition avec une couche électronique *d* ouverte. Kumar [56] et al. ont étudié les cages de type $M@Si_n$ avec $M=Hf, Zr, Fe, Ru, Os$ pour $n=14,16$. La dimension de la cage qui peut encapsuler un atome dépend évidemment de la dimension de l'atome dopant. Plus récemment, des structures de $Si_{20}H_{20}$ avec des alcalins ou des alcalino-terreux à l'intérieur ont été étudiées [56, 57].

Bibliographie

- [1]. Landman, U.; Barnett, R. N.; Scherbakov, A. G.; Avouris, P.; *Phys. Rev. Lett.*; 2000; **85**; 1958.
- [2]. Hirschman, K. D.; Tsybeskov, L.; Duttagupta, S. P.; Fauchet, P. M.; *Nature*; 1996; **384**, 338.
- [3]. Lin, S. Y.; Fleming, J. G.; Hetherington, D. L.; Smith, B. K.; Biswas, R.; Ho, K. M.; Sigalas, M. M.; Zubrzycki, W.; Kurtz, S. R.; Bur, J.; *Nature*; 1998; **394**, 251.
- [4]. Sun, Q.; Wang, Q.; Jena, P.; Waterman, S.; Kawazoe, Y.; *Phys. Rev. A*; 2003; **67**; 063201.
- [5]. Arnold, C. C.; Newmark, D. M.; *J. Chem. Phys.*; 1993; **99**, 3353.
- [6]. Raghavachari, K.; Rohlfing, C. M.; *J. Chem. Phys.*; 1988; **89**; 2219.
- [7]. Zhu, X.; Zeng, X. C.; *J. Chem. Phys.*; 2003; **118**; 3558.
- [8]. Majumder, C.; Kulshreshtha, S. K.; *Phys. Rev. B*; 2004; **69**; 115432.
- [9]. Grossman, J. C.; Mitas, L.; *Phys. Rev. Lett.*; 1995; **74**; 1323.
- [10]. Raghavachari, K.; Logovinsky, V.; *Phys. Rev. Lett.*; 1985; **55**; 2853.
- [11]. Wei, S.; Barnett, R. N.; Landman, U.; *Phys. Rev. B*; 1997; **55**; 7935.
- [12]. Liu, B.; Lu, Z.-Y.; Pan, B.; Wang, C.-Z.; Ho, K.-M.; Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F.; *J. Chem. Phys.*; 1998; **109**; 9401.
- [13]. Li, B. X.; Cao, P. L.; Jiang, M.; *Phys. Status Solidi B*; 2000; **218**; 399; Yoo, S. et Zeng, X. C.; *J. Chem. Phys.*; 2003; **119**; 1442.
- [14]. Nigam, S.; Majumder, C.; Kulshreshtha, S. K.; *J. Chem. Phys.*; 2006; **125**; 074303.
- [15]. Ho, K. M.; Shvartsburg, A. A.; Pan, B. C.; Lu, Z. Y.; Wang, C. Z.; Wacker, J. G.; Fye, J. L.; Jarrold, M. F.; *Nature*; 1998; **392**; 582.
- [16]. Rata, I.; Shvartsburg, A. A.; Horoi, M.; Frauenheim, T.; Siu, K. W. M.; Jackson, K. A.; *Phys. Rev. Lett.*; 2000; **85**; 546; Wang, J.; Wang, G.; Dinga, F.; Leea, H.; Shena, W.; Zhaoc, J.; *Chem. Phys. Lett.*; 2001; **341**; 529; Tekin, A.; Hartke, B.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 2004; **6**; 503; Yoo, S.; Zhao, J.; Wang, J.; Zeng, X. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2004; **126**; 13845; Yoo, S.; Zeng, X. C.; *J. Chem. Phys.*; 2005; **123**; 164303.
- [17]. Zhu, X. L.; Zeng, X. C.; Lei, Y. A.; Pan, B.; *J. Chem. Phys.*; 2004; **120**; 8985.
- [18]. Ma, L.; Zhao, J.; Wang, J.; Wang, B.; Wang, G.; *Phys. Rev. A*; 2006; **73**; 063203.
- [19]. Yoo, S.; Zeng, X. C.; *J. Chem. Phys.*; 2006; **124**; 054304.

- [20]. Ona, O.; Bazterra, V. E.; Caputo, M. C.; Facelli, J. C.; Fuentealba, P.; Ferraro, M. B.; *Phys. Rev. A*; 2006; **73**; 053203.
- [21]. Fuke, K.; Tsukamoto, K.; Misaizu, F.; Sanekata, M.; *J. Chem. Phys.*; 1993; **99**; 7807.
- [22]. Shvartsburg, A. A.; Liu, B.; Jarrold, M. F.; Ho, K.-M.; *J. Chem. Phys.*; 2000; **112**; 4517.
- [23]. Yang, J.; Xu, W.; Xiao, W.; *J. Mol Struct.- THEOCHEM*; 2005; **719**; 89.
- [24]. Arnold, C. C.; Neumark, D. M.; *J. Chem. Phys.*; 1993; **99**, 3353.
- [25]. Li, S.; Van Zee, R. J.; Weltner, W.; Raghavachari, K.; *Chem. Phys. Lett.*; 1995; **243**; 275.
- [26]. Honea, E. C.; Ogura, A.; Murray, C. A.; Raghavachari, K.; Sprenger, W. O.; Jarrold, M. F.; Brown, W. L.; *Nature*; 1993; **366**; 42.
- [27]. Nigam, S.; Majumder, C.; Kulshreshtha, S. K.; *J. Chem. Phys.*; 2004; **121**; 7756.
- [28]. Raghavachari, K.; Rohlfing, C. M.; *Chem. Phys. Lett.*; 1992; **198**; 521.
- [29]. Jarrold, M. F.; Constant, V. A.; *Phys. Rev. Lett.*; 1991; **67**; 2994.
- [30]. Jarrold, M. F.; Bower, J. E.; *J. Chem. Phys.*; 1992; **96**; 9180; Jarrold, M. F.; Honea, E. C.; *J. Phys. Chem.*; 1991; **95**; 9181.
- [31]. Bai, J.; Cui, L.-F.; Wang, J.; Yoo, S.; Li, X.; Jellinek, J.; Koehler, C.; Frauenheim, T.; Wang, L.-S.; Zeng, X. C.; *J. Phys. Chem. A*; 2006; **110**; 908.
- [32]. Menon, M.; Richter, E.; Subbaswamy, K. R.; *Phys. Rev. B*; 1997; **56**; 12290.
- [33]. Schmude, R. W.; Ran, J., Q.; Gingerich, K. A.; *J. Chem. Phys.*; **99**; 7998.
- [34]. Cheshnovsky, O.; Yang, S. H.; Pettiette, C. L.; Craycraft, M. J.; Liu, Y.; Smalley, R. E.; *Chem. Phys. Lett.*; 1987; **138**; 119.
- [35]. Nimlos, M. R.; Harding, L. B.; Ellison, G. B.; *J. Chem. Phys.*; 1987; **87**; 5116.
- [36]. Beck, S. M.; *J. Chem. Phys.*; 1989; **90**; 6306.
- [37]. Miyazaki, T.; Hiura, H.; Kanayama, T.; *Eur. Phys. J. D.*; 2003; **24**; 241.
- [38]. Ohara, M.; Koyasu, K.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *Chem. Phys. Lett.*; 2003; **371**; 490.
- [39]. Binning, R. C.; Babelo, D. E.; *J. Phys. Chem. A*; 2005; **109**; 754.
- [40]. Zhang, P.-F.; Han, J.-G.; Pu, Q.-R.; *J. Mol Struct.- THEOCHEM*; 2003; **635**, 25.
- [41]. Guo, P.; Ren, Z.-Y.; Yang, A.-P.; Han, J.-G.; Bian, J.; Wang, G.-H.; *J. Phys. Chem. A*; 2006; **110**; 7453.
- [42]. Ren, Z. Y.; Li, F.; Gu, P.; Han, J. G.; *J. Mol Struct.- THEOCHEM*; 2005; **718**; 165.
- [43]. Jiang, Z.-Y.; Xu, X.-H.; Wu, H.-S.; Jin, Z.-H.; *J. Phys. Chem. A*; 2003; **107**; 10126.
- [44]. Canham, L. T.; *Appl. Phys. Lett.*; 1990; **57**; 1046.

- [45]. Miyazaki, T.; Uda, T.; Stich, I.; Terakura, K.; *Chem. Phys. Lett.*; 1998; **284**; 12; Miyazaki, T.; Uda, T.; Stich, I.; Terakura, K.; *Chem. Phys. Lett.*; 1996; **261**; 346; Onida, G.; Andreoni, W.; *Chem. Phys. Lett.*; 1995; **243**; 183.
- [46]. Swihart, M. T.; Girshick, S. L.; *Chem. Phys. Lett.*; 1999; **307**; 527; Meleshko, V.; Morokov, Y.; Schweigert, V.; *Chem. Phys. Lett.*; 1999; **300**; 118; Tang, M.; Wang, C. Z.; Lu, W. C.; Ho, K. M.; *Phys. Rev. B*; 2006; **7**; 195413.
- [47]. Kaya, K.; Nakajima, A.; *Mat. Sci. And Eng*; 1996; A217/218, 7.
- [48]. Kishi, R.; Iwata, S.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *J. Chem. Phys.*; 1997; **107**; 3056.
- [49]. Kishi, R.; Nakajima, A.; Iwata, S.; Kaya, K.; *Chem. Phys. Lett.*; 1994; **224**; 200.
- [50]. Kim, C. Y.; Shin, K. S.; Lee, K. D.; Chung, J. W.; *Surf. Sci.*; 1995; **324**; 8; Boldyrev, A. I.; Simons, J.; *J. Phys. Chem.*; 1993; **97**; 1526.
- [51]. Glander, G. S.; Webb, M. B.; *Surf. Sci.*; 1989; **222**, 64; Souda, R.; Hayami, W.; Aizawa, T.; Otani, S.; Ishizawa, Y.; *Phys. Rev. Lett*; 1992; **69**, 192; Namiki, A.; Suzuki, S.; Kato, H.; Babasaki, Y.; Tanaka, M.; Nakamura, T.; Suzaki, T. J.; *Chem. Phys. Lett*; 1992; **97**, 3781.
- [52]. Benichou, E.; Allouche, A. R.; Aubert-Frécon, M.; Antoine, R.; Broyer, M.; Dugourd, P.; Rayane, D.; *Chem. Phys. Lett*; 1998; **290**, 171.
- [53]. Johansson, L. S. O.; Reihl, B.; *Surf. Sci.*; 1993; **287**, 524; Grehk, T. M.; Johansson, L. S. O.; Gray, S. M.; Johansson, M.; Flodström, A. S.; *Phys. Rev. B*; 1995; **52**; 16593; Chung, J. W.; Kim, C. Y.; Shin, K. S.; Lee, K. D.; *Surf. Sci.*; 1995; **324**, 8.
- [54]. Wu, J.; Hagelberg, F.; *J. Phys. Chem. A*; 2006; **110**; 5901.
- [55]. Kumar Singh, A.; Kumar, V.; Kawazoe, Y.; *Phys. Rev. B*; 2005; **71**, 115429.
- [56]. Guo, P.; Ren, Z.-Y.; Yang, A.-P.; Han, J.-G.; Bian, J.; Wang, G.-H.; *J. Phys. Chem. A*; 2006; **110**, 7453.

Chapitre II

Méthodes de calculs théoriques

2.1. Généralités

La chimie quantique concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1] décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constitutifs de tout système moléculaire. En résolvant l'équation (indépendante du temps):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien, on obtiendra l'énergie totale E et la fonction d'onde Ψ du système, à partir de laquelle il sera possible de déterminer toutes les informations sur le système étudié. Il n'est cependant pas possible de résoudre exactement une telle équation et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 1920 afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée.

L'hamiltonien, pour un système de N noyaux et n_e électrons, par exemple pour un agrégat isolé, s'écrit:

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{operateur cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}}_{\text{operateur d'attraction des électrons par les noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}}}_{\text{operateur de répulsion électrostatique entre les électrons}} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2 \cdot M_A} \nabla_{R_A}^2}_{\text{operateur cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}}_{\text{operateur de répulsion électrostatique entre les noyaux}}$$

où les noyaux sont désignés par A, B et les électrons par k, l . On utilisera par la suite les unités atomiques : dans ce système d'unités $m_e = 1$; $\hbar = 1$; $e = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (2.1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre que celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

En d'autres termes, pour une conformation $\mathcal{R}$ donnée des noyaux, les propriétés électroniques du système sont obtenues à partir de la partie électronique de la fonction d'onde. Cela revient à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une pour la partie électronique, en considérant les noyaux fixes, et l'autre pour la partie nucléaire, avec un potentiel électronique dépendant de $\mathcal{R}$. La fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions:

$$\Psi(R, r) = \Psi_e(r, R) \cdot \psi_N(R) \quad (2.2)$$

où $\psi_N(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_e(r, R)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

On peut faire la séparation suivante:

$$H = H_N + H_e(r, R)$$

$$\text{avec } H_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \text{ opérateur nucléaire,}$$

$$\text{et, } H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \nabla_k^2 + V(r, R), \text{ opérateur électronique}$$

$$\text{où } V(r, R) = -\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l \neq k}^{n_e} \frac{1}{r_{kl}}$$

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit:

$$H_e(r, R)\psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\psi_e(r, R), \quad (2.3)$$

la fonction d'onde $\Psi_e(r, R)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(R)$, pour des positions R des noyaux figées. Pour une conformation $\mathcal{R}$ donnée, l'énergie totale vaut :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}$$

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles.

L'ensemble des conformations $\mathcal{R}$ des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linéaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de $U(R)$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface BO. La connaissance de la fonction d'onde électronique permet de calculer des propriétés telles que le moment dipolaire et la polarisabilité dipolaire statique.

Le mouvement des atomes est alors régi par une équation de Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée à partir de l'équation (2.3) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \psi_N(R) = E_N \psi_N(R) \quad , \quad (2.4)$$

$U(R)$ joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. Connaissant $U(R)$, on peut résoudre l'équation nucléaire et avoir accès aux constantes de force du système et donc à ses fréquences de vibration. Les méthodes de calculs présentées brièvement dans ce chapitre se placent toutes dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

2.3. Méthode pour la solution du problème électronique

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928 [3], et qui est utilisée dans toutes les méthodes qui suivent, consiste à écrire la fonction multiélectronique $\Psi(1,2,\dots,n_e)$ en un produit de n_e spin-orbitales monoélectroniques supposées normalisées (Hartree). Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes. La forme la plus simple est :

$$\psi = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \cdot \dots \cdot \varphi_{n_e}(n_e) \quad (2.5)$$

où chaque spin-orbitale φ_i est le produit d'une fonction d'espace ϕ_i et d'une fonction de spin.

$$\phi_i(r_i, s_i) = \phi_i(r_i) \eta(s_i)$$

La fonction de spin n'admet que 2 formes, notées α pour $m_{s_i} = \frac{1}{2}$ et β pour $m_{s_i} = -\frac{1}{2}$. On adopte souvent la notation suivante pour une spin-orbitale : $\phi_i \alpha = \phi_i$ et $\phi_i \beta = \bar{\phi}_i$.

Hartree et Fock ont généralisé le concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli (qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale) est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n_e spin-orbitales [4]. On obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$\psi(1, 2, \dots, n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_{n_e}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_{n_e}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n_e) & \varphi_2(n_e) & \dots & \varphi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est le facteur de normalisation.

La forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales ϕ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant s'annule.

Les spins-orbitales sont déterminées en résolvant l'équation (2.3) sur la base des fonctions (2.6) en utilisant le principe variationnel. Le problème consiste dès lors à rechercher les spin-orbitales qui conduisent à l'énergie la plus basse possible pour le système, ce but est atteint en utilisant la *méthode auto-cohérente de Hartree-Fock*.

2.3.1. Méthode de Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock, nous résolvons l'équation électronique de Schrödinger en minimisant l'énergie évaluée sur la base d'un déterminant de Slater.

L'énergie moyenne du système, définie par $E_e = \frac{\langle \psi | H_e | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$, où ψ est un déterminant de Slater s'obtient aisément à partir des règles de Slater. Pour un système à couches fermées contenant $2n$ électrons, on obtient:

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.7)$$

où: h_{ii} est la partie monoélectronique définie par:

$$h_{ii} = \int \phi_i(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \phi_i(1) d\tau_1 \quad (2.8)$$

Les éléments de matrice de la partie biélectronique sont donnés par :

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) \cdot d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.9)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) \cdot d\tau_1 d\tau_2$$

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées *intégrales de Coulomb* et *intégrales d'échange*. L'intégrale de Coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de l'indiscernabilité des électrons. Les intégrales de Coulomb et d'échange prennent en compte les interactions entre électrons. J_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j , respectivement. L'intégrale d'échange K_{ij} est non nulle seulement si les deux orbitales ϕ_i et ϕ_j sont associées à la même partie de spin. Lorsque les spins sont identiques, K_{ij} apparaît comme une correction à J_{ij} .

Le calcul des éléments de matrice h_{ii} , J_{ij} et K_{ij} nécessite la connaissance des orbitales ϕ_i . Celles-ci sont déterminées en même temps que l'énergie en utilisant le principe variationnel.

Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante, ce qui est maintenant connu sous le nom d'équations de Hartree-Fock. Etant donnée une fonction onde d'essai ψ' normée à l'unité, sous la forme d'un déterminant de Slater, le principe variationnel permet d'écrire:

$$E' = \langle \psi' | H_e | \psi' \rangle \geq E_0$$

où E_0 est l'énergie exacte $\langle \psi | H_e | \psi \rangle$, ψ normée à l'unité. La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \psi' | H | \psi' \rangle$, en conservant la condition de normalisation de la fonction d'onde soit $\langle \psi' | \psi' \rangle = 1$.

Le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des «*multiplicateurs de Lagrange*». Appliqué au problème de la recherche des orbitales conduisant à l'énergie minimale avec conservation de la norme, le procédé conduit aux «*équations de Hartree-Fock* »:

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \phi_i(1) = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \phi_j(1), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.10)$$

où les ε_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange et :

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.11)$$

$$J_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_i(1)$$

$$K_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right\} \phi_j(1)$$

$h(1)$ est l'opérateur monoélectronique défini par la relation (2.8), il prend en compte l'opérateur cinétique de l'électron « 1 » et le potentiel d'interaction avec les noyaux A. Les opérateurs J et K sont définis en (2.11) par leur action sur une orbitale.

Par une transformation orthogonale unitaire des ϕ_i , on transforme la matrice des multiplicateurs de Lagrange $[\varepsilon_{ij}]$ en une forme diagonale. L'équation (2.10) prend alors la forme d'un problème aux valeurs propres:

$$F(1)\phi'_i(1) = \varepsilon_i \phi'_i(1) \quad (2.12)$$

où $F(1)$ est l'opérateur monoélectronique de Fock donné par:

$$F(1) = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (2.13)$$

et ε_i est l'énergie correspondant à l'orbitale ϕ'_i .

L'opérateur de Fock est invariant par rapport à une transformation unitaire appliquée aux orbitales constitutives d'un déterminant de Slater donc dans l'équation (2.12) il est bâti sur les orbitales ϕ_i . On l'exprime en fonction des solutions ϕ_i que l'on cherche. On se trouve

donc en présence d'un ensemble de n équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif.

A partir d'un jeu d'orbitales d'essai on construit l'opérateur :

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right]$$

On résout l'équation (2.12) avec cet opérateur, on déduit un nouveau jeu de fonctions ϕ_i , à partir duquel on calcule à nouveau l'opérateur et ainsi de suite jusqu'à la convergence : c'est-à-dire lorsque le jeu d'orbitales obtenu est très proche du jeu d'orbitales qui a permis de l'obtenir. Ce processus est nommé *auto-cohérent* (ou *self-consistent*).

Pour les cas moléculaires on résout de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. C'est l'approximation LCAO (*Linear Combinations of Atomic Orbitals*) qui consiste à choisir un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires ϕ . Pour résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, dans l'approximation LCAO, Roothaan [5] a démontré que, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et peuvent ainsi être résolues en utilisant la méthode matricielle habituelle de résolution des problèmes aux valeurs propres. Il s'agit des *équations de Hartree-Fock-Roothaan*.

En posant :

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}$$

et en reportant dans l'équation de Hartree-Fock on obtient :

$$[F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}] \cdot [C_i] = 0, \quad i=1,2,\dots,n$$

où $F_{\mu\nu}$ est la matrice de l'opérateur de Fock définie en (2.12) et $S_{\mu\nu}$ est la matrice de recouvrement, toutes les deux sont bâties sur les orbitales atomiques χ . Par convention les

OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ .

Avec une base atomique, on évalue les éléments de matrice $S_{\mu\nu}$ et $F_{\mu\nu}$. Puis on diagonalise la matrice $[F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}]$, ce qui nous donne un jeu de coefficients $C_{i\mu}$ à partir desquels on évaluera à nouveau les éléments de matrice de J et K. On répète le procédé itérativement jusqu'à la convergence. Pour initialiser le procédé c'est-à-dire avoir un jeu initial de coefficients $C_{i\mu}$ on diagonalise la matrice $[h_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}]$.

2.3.2. Fonctions atomiques de base utilisées dans l'approximation LCAO

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il influence tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs.

Deux types de fonctions sont en général utilisés pour décrire les orbitales atomiques. Tout d'abord par analogie avec les OA de l'hydrogène

$$|n, m, l\rangle = NY_{lm}(\theta, \vartheta) P(r)^{n-1} \exp\left(-\frac{2r}{na_0}\right)$$

où P est un polynôme en r et l'harmonique sphérique Y_{lm} est la fonction angulaire, Slater proposa d'utiliser des fonctions (STO : Slater type orbital) de la forme :

$$NY_{lm}(\theta, \vartheta) r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

Cependant, ce type de fonction rend difficile le calcul des intégrales biélectroniques lorsque plus de deux atomes sont présents. Aussi pour les systèmes polyatomiques, on utilise plus généralement des fonctions gaussiennes ($\sim e^{-\zeta r^2}$) pour lesquelles le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques est « simple ». Ces fonctions gaussiennes ont un comportement différent des fonctions de Slater : elles décroissent plus vite quand on s'éloigne du noyau, et n'ont pas le bon comportement pour $r = 0$ (par exemple, leur dérivée est nulle). Il faut plusieurs gaussiennes pour représenter une fonction de type Slater ; en général une combinaison linéaire d'au moins trois gaussiennes. On parle alors de base STO-3G, orbitales de Slater « approximées » par 3 gaussiennes.

On distingue plusieurs dimensions de bases d'orbitales atomiques. Pour les **bases minimales** on prend en compte les orbitales atomiques qui sont effectivement occupées à l'état fondamental de l'atome en y ajoutant les orbitales inoccupées de la couche de valence. Chaque orbitale n'est décrite que par une seule fonction (pour le carbone en base minimale: 2 orbitales « s » et 1 orbitale « p »). Les **bases étendues** sont construites à partir de la base minimale, où chaque orbitale est décrite par deux (ou plusieurs) fonctions, à laquelle sont ajoutées un certain nombre d'orbitales excitées (au-delà de la couche de valence) des différents atomes; celles-ci sont appelées *orbitales de polarisation* (ex : pour l'hydrogène: $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$). Les **bases de valence** ne comprennent quant à elles que les orbitales de la couche de valence de chaque atome et en général une seule fonction de base par orbitale. Les électrons des couches internes (dits électrons de cœur) ne sont pas décrits explicitement dans ce type de base, mais un potentiel reproduit leur effet (méthodes de potentiel modèle ou pseudopotentiel).

On utilise fréquemment des bases de gaussiennes contractées, une gaussienne contractée étant une combinaison linéaire de gaussiennes primitives. On a alors des bases notées conventionnellement K-L1G où une orbitale atomique des couches internes est représentée par une seule gaussienne résultant de la contraction de K primitives, une orbitale de valence est représentée par la contraction de L gaussiennes primitives plus une orbitale diffuse. On a ainsi des bases 4-31G, 6-31G, De nombreuses autres bases de ce type sont disponibles, elles sont améliorées par divers ajouts de fonctions diffuses : ex. 6-311G*(d+p),... .

Remarque sur les méthodes de calculs basées sur l'approche Hartree-Fock:

Les méthodes de calculs fondées sur l'approximation de Hartree-Fock utilisent généralement l'approximation LCAO pour des molécules. Les méthodes *non-empiriques* (ou *ab initio*) effectuent une résolution rigoureuse de ces équations en calculant toutes les intégrales à deux électrons présentes dans les équations de Fock. Les méthodes *semi-empiriques* négligent quant à elles un grand nombre de ces intégrales, et calculent les autres de manière approchée en faisant intervenir des paramètres ajustables déterminés empiriquement à partir de données expérimentales. Les méthodes semi-empiriques ont une

grande importance pour l'étude de gros systèmes avec un grand nombre d'atomes et d'électrons. Elles peuvent aussi servir pour une description qualitative du système étudié.

2.3.3.Méthodes post Hartree-Fock: traitement de la corrélation électronique

Dans la théorie Hartree-Fock, valable uniquement pour l'état fondamental (ou l'état de plus basse énergie pour une symétrie donnée) à cause de son caractère variationnel, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est l'énergie Hartree-Fock, notée E_{HF} . Or, cette théorie est approximative; elle prend en compte de façon moyenne la répulsion électronique. Les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leurs positions instantanées. Or, dans le modèle de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction électronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie sont en jeu. Elle est, en particulier, souvent capitale pour la formation d'une liaison chimique. La prise en compte des effets de corrélation peut se révéler essentielle pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires. Löwdin [6], a défini l'énergie de corrélation d'un système comme étant la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie « exacte » non-relativiste du système :

$$E_{corr} = E - E_{HF}^e$$

La recherche des fonctions d'onde dans ce cas est plus compliquée que dans le cas Hartree-Fock, et pour ce faire, plusieurs méthodes ont été proposées. En général la fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au trou de Coulomb [7] et l'énergie de corrélation qui en découle est dite, « corrélation dynamique ». Les effets de corrélation à longue distance contribuent, quant à eux, à l'énergie de « corrélation non dynamique » (ou statique) et à cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaison. Lorsque ces effets sont faibles, la fonction d'onde HF fournit une bonne description du système et pour

évaluer l'énergie de corrélation, des méthodes post-HF dites « à référence unique » basées sur un seul déterminant, (déterminant de Slater obtenu en Hartree-Fock), suffisent. Par chance, cette situation est la plus répandue (systèmes dans l'état fondamental proche de l'équilibre). Par contre, dans les autres situations, la description mono-déterminantale de la théorie HF est insuffisante (états excités, molécules proches de la dissociation ou états électroniquement quasi-dégénérés). Dès lors, il faut utiliser des méthodes post-HF dites « à multiréférences » (MCSCF, MRCI) dans lesquelles plusieurs déterminants de Slater sont considérés.

2.3.3.1. Méthodes à référence unique

Approche perturbative de Møller-Plesset

La méthode de perturbation due à Møller-Plesset [8], est basée sur la théorie des perturbations et est généralement notée MPn, n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode est une adaptation aux systèmes polyélectroniques de la théorie, plus générale, développée par Rayleigh et Schrödinger et connue sous le nom de théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT-Many Body Perturbation Theory). Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs monoélectroniques de Fock, soit

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i)$$

H étant l'hamiltonien du système à N électrons, l'opérateur de perturbation V s'écrit :

$$V = H - H^0$$

Dans ce cas, les déterminants mono-excités n'interagissent pas avec la fonction d'onde d'ordre zéro $|0\rangle$ (propriété connue sous le nom de théorème de Brillouin). La somme des énergies à l'ordre 0 et à l'ordre 1 est égale à l'énergie Hartree-Fock :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle 0|H|0\rangle + \langle 0|V|0\rangle = E_{HF}$$

Les corrections dues à l'énergie de corrélation sont données par les termes d'ordre supérieur si bien que l'énergie Møller-Plesset à l'ordre n s'écrit :

$$E_{MPn} = E_{HF} + \sum_{p=2}^n E_0^{(p)}$$

En notant α les états propres de H^0 avec les valeurs propres $E_\alpha^{(0)}$, la contribution à l'ordre 2 s'écrit :

$$E_0^{(2)} = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0 | V | \alpha \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}},$$

où seuls les déterminants α correspondant aux doubles excitations par rapport à l'état de référence Hartree-Fock $|0\rangle$ apportent une contribution non nulle.

La perturbation la plus couramment utilisée est cette perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de prendre en compte une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle est perturbative et est basée sur une référence unique (la fonction d'onde de Hartree-Fock). Il faut noter que les énergies calculées par la méthode de Møller-Plesset peuvent être trouvées inférieures à l'énergie exacte du système du fait du caractère perturbatif de la méthode. Cette méthode est très efficace et nécessite dans la pratique des temps de calculs acceptables.

Méthodes d'interaction de configurations

Dans la méthode d'Interaction de Configurations (ou CI pour *Configuration Interaction*), la fonction d'onde d'essai est écrite comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater dont les coefficients sont obtenus en minimisant l'énergie, elle est donc variationnelle. En écrivant :

$$\psi = C_0 \psi_0 + \sum_{i,\mu} C_i^\mu \psi_i^\mu + \sum_{i,j} \sum_{\mu,\nu} C_{i,j}^{\mu,\nu} \psi_{i,j}^{\mu,\nu} + \dots$$

où ψ_0 est le déterminant HF de référence, ψ_i^μ et $\psi_{i,j}^{\mu,\nu}$ sont respectivement les déterminants Hartree-Fock où une orbitale est excitée (simple excitation) ou 2 orbitales sont excitées (double excitation), ainsi de suite (triple, quadruple, ... excitation). Les électrons des orbitales occupées i et j sont excités dans les orbitales non occupées virtuelles μ et ν . Ce type de calcul est appelé *full CI* ou *IC complète* dans la limite d'une base donnée. Les OM utilisées

pour construire les déterminants de Slater excités proviennent d'un calcul HF et sont gardées fixes. Le principal problème de ces calculs est l'augmentation de type factorielle avec la taille de la base atomique, du nombre de déterminants à prendre en compte dans les calculs. Par exemple, dans le cas de la molécule d'eau, il faut approximativement 30×10^6 déterminants avec une base 6-31G(d) et 106×10^9 avec une base 6-311G(2d,2p). Ce type de calcul (*IC complète*) est donc limité à de petites molécules et/ou à des calculs-références.

Un moyen de réduire la taille de ce calcul est de tronquer les excitations en ne prenant en compte par exemple, que les doubles excitations CID, (*Configuration Interaction Doubles*) ou les simples et doubles excitations CISD (*Configuration Interaction Singles and Doubles*). La description du système peut être améliorée en incluant les excitations triples, quadruples, menant ainsi aux calculs CISDT, CISDTQ. L'inclusion de ces dernières excitations augmente considérablement le coût du calcul. Ces 2 derniers calculs ne seront donc appliqués qu'à de petites molécules. Il faut noter que lorsque l'on tronque un calcul IC, on perd la cohérence (size-consistency), capitale pour les calculs à la dissociation.

Méthode Coupled-Cluster

Introduit il y a une quarantaine d'années par Coster et Kummel [9] puis par Čížek et al. [10], la théorie dite « Coupled-Cluster », est actuellement une des méthodes les plus performantes pour le calcul des états fondamentaux.

L'idée est d'inclure dans la fonction d'onde, les configurations excitées non plus par simple combinaison linéaire, comme pour l'interaction de configurations, mais par le biais d'une forme exponentielle de la fonction d'essai définie ainsi :

$$|\psi_{CC}\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

T est défini comme la somme des opérateurs d'excitation $T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$, tel que :

$$T_1 = \sum_{i,\mu} t_i^\mu a_\mu^+ a_i$$

$$T_2 = \sum_{i,j} \sum_{\mu,v} t_{ij}^{\mu v} a_\mu^+ a_j a_\mu^+ a_i, \dots,$$

et Φ_0 est un déterminant de référence qui est choisi suivant le contexte physique mais dans les calculs de chimie quantique on prend souvent le déterminant de référence Hartree-Fock.

$T_1, T_2, T_3, \dots, T_N$, sont appliqués à la fonction Φ et génèrent respectivement des déterminants monoexcités, biexcités, triexcités et N-excités. Cet opérateur T permet donc de générer tous états excités possibles ; dans la pratique, on limite généralement le nombre d'opérateurs dans le développement. En pratique on s'arrêtera à un niveau donné d'excitation, la troncature par exemple à l'ordre deux tient compte des doubles excitations. On montre que par un développement de Taylor de l'exponentielle e^T , on retrouve l'expression de la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater comme dans l'interaction de configurations. Dans le cas le plus fréquent où l'on se limite à $T = T_1 + T_2$, la méthode porte le nom de "Coupled Cluster with Single excitations and Double excitations" (CCSD). Un raffinement supplémentaire, très employé, est apporté par la théorie de perturbations, qui permet d'inclure ainsi l'effet des triples excitations. On parle dans ce cas de la méthode "Coupled Cluster with Single excitations and Double with approximate Triple excitations" (CCSD(T))[11]. Pour ce cas, $T = T_1 + T_2 + T_3$,

$$\psi = \left[1 + T_1 + T_2 + T_3 + \frac{1}{2}(T_1 + T_2 + T_3)^2 + \frac{1}{6}(T_1 + T_2 + T_3)^3 \right] \Phi$$

La méthode Coupled-Cluster, même limitée à CCSD(T), donne généralement des résultats plus précis que les méthodes abordées précédemment, mais elle présente quelques inconvénients. Tout d'abord, les calculs sont très coûteux en temps, et par conséquent la méthode est difficilement utilisable pour de grands systèmes. D'autre part, la méthode est basée sur un développement à une seule référence de la fonction d'onde. Par conséquent, les états qui doivent être construits à partir de plusieurs références ne sont pas correctement traités. Pour pallier cette lacune, plusieurs approches multi-références (MRCC) dans ce type de méthode, ont été développées ces dernières années.[12]

2.3.3.2. Méthodes multiréférences

Méthode CAS-SCF

Avec la méthode « Complete Active Space Self-Consistent Field » [13], les orbitales moléculaires sont réparties en trois groupes : inactives, actives et virtuelles. Les orbitales inactives sont toujours doublement occupées, tandis que les virtuelles sont toujours vacantes. Les orbitales restantes forment l'espace actif complet : elles se partagent, de toutes les manières possibles, un nombre donné d'électrons, et sont donc tour à tour remplies, à demi remplies ou vides. Un grand nombre de déterminants est ainsi généré, à partir desquels des combinaisons linéaires sont formées, appelées « configuration state functions », qui respectent la symétrie spatiale et la multiplicité de spin de l'état étudié. La fonction d'onde CASSCF est une combinaison linéaire de ces configurations. Le choix de ces dernières, souvent difficile à effectuer a priori avec une méthode multi-référentielle, est donc ici remplacé par le choix des orbitales actives, plus simple à appréhender du point de vue chimique. Pendant le processus variationnel de minimisation de l'énergie, les coefficients des configurations sont optimisés, en plus de ceux des orbitales moléculaires : il s'agit donc d'une interaction de configurations totale, à l'intérieur de l'espace actif. Pour aboutir à une description équilibrée de plusieurs états électroniques, il est d'usage de procéder à des calculs moyennés. C'est-à-dire que les fonctions d'ondes de ces états sont évaluées comme les différentes racines d'une même diagonalisation, elles partagent alors un jeu unique d'orbitales moléculaires, et ne diffèrent donc que par les coefficients des configurations.

Méthode MR-SDCI

Une interaction de configurations tronquée aux simples et doubles excitations est effectuée avec la méthode multiréférence simples et doubles excitations, à partir d'un petit nombre de références. Ces références peuvent être générées en définissant un espace actif complet, mais elles sont en général choisies une à une, en sélectionnant les configurations contribuant le plus à la fonction d'onde CASSCF dans un premier temps, puis en ajoutant par exemple celles dont le poids dépasse un seuil donné. Une technique plus subtile consiste par exemple à choisir, par un traitement perturbatif, les références qui contribuent le plus à l'énergie de corrélation, par le jeu des simples et doubles excitations. L'un des principaux inconvénients de cette méthode est son coût élevé. En pratique, le nombre de références reste donc limité, et il faut geler certaines orbitales. Pour remédier en partie à un second

inconvenient, dû à la troncature de l'interaction de configurations, certaines solutions existent, telle la correction acp[14].

Méthode CASPT2

La méthode « Complete Active Space Second Order Perturbation Theory » est une alternative perturbative à l'interaction de configurations [15]. Elle est plus rapide et quasi *size-extensive*. La fonction d'onde au premier ordre et l'énergie au second ordre de perturbation sont évaluées à partir de la fonction d'onde CASSCF. La méthode CASSCF /CASPT2 a fait ses preuves pour ce qui est de l'étude des états excités des complexes des métaux de transition. Pour obtenir des résultats pertinents, il faut que la fonction d'onde à l'ordre zéro soit d'une qualité suffisante : tous les effets de corrélation non-dynamique doivent être pris en compte au niveau CASSCF, la perturbation ne servant qu'à ajouter la corrélation dynamique manquante.

2.3.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.3.4.1. Fondements de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas [16] et Fermi [17] selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène[18].

Hohenberg et Kohn, en 1964 [18], 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) [19] qui ont proposé, en 1965, un ensemble 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.

2.3.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans un système électronique, le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique pour cet état. Cette quantité est désignée par $\rho(r)$ et sa formule, en terme de ψ , pour l'électron 1, est:

$$\rho(r_1) = \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N$$

La densité électronique possède la propriété suivante:

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N,$$

où N est le nombre total d'électrons.

Théorème 1. Hohenberg et Kohn ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental E_0 , et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en chaque point $\vec{r}$ du volume moléculaire. E_0 est une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$ et est représentée par $E_0[\rho]$ avec $\rho = \rho(\vec{r})$.

En pratique, on travaille avec la fonctionnelle $E[\rho]$ écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction entre eux et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r)v(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.14)$$

où $v(r)$ est le potentiel externe contenant les interactions avec les noyaux. La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation » et elle contient les effets d'échange et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] - T_0[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.15)$$

Théorème 2. La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ est minimale pour la densité exacte. Donc on peut appliquer le principe variationnel.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \text{ avec } \int \rho d^3\vec{r} = N$$

L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle de la densité.

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})],$$

Trouver $\rho(\vec{r})$ de façon à ce que E soit minimale revient à un problème d'optimisation avec contrainte.

Le calcul de la dérivée, de la fonctionnelle $E[\rho]$, donne l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (2.16)$$

2.3.4.3. Méthodologie de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont élaboré une méthode qui consiste à mettre en parallèle l'équation (2.12) avec l'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + v_{\text{eff}}(r) = \mu$$

avec le potentiel effectif v_{eff} :

$$v_{\text{eff}} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.17)$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(r)$. L'équation (2.17) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $v_{\text{eff}}(r)$.

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.18)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (2.19)$$

En pratique, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $v_{\text{eff}}(r)$. En injectant $v_{\text{eff}}(r)$ dans l'expression (2.18) on obtient une nouvelle densité électronique (2.19). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $v_{\text{eff}}(r)$. Les théories quantiques Hartree-Fock et Kohn-Sham conduisent toutes les deux à un système d'équations mono-électroniques à résoudre, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, d'une partie de la corrélation électronique (ce que ne fait pas la méthode Hartree-Fock).

2.3.4.4. Fonctionnelles utilisées en DFT

Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types.

Approximation locale LDA

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

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

où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [20] comme approximation de ε_x :

$$K_D[\rho(r)] = C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr, \text{ avec}$$

$$C_x = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [21], de J. P. Perdew et Y. Wang [22] et de S. H. Vosko et collaborateurs [23]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [24]. Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et aussi, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %) [25]. Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient.

Approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système n'est, en général, pas uniforme, et peut même varier très rapidement dans l'espace, par exemple, lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à un autre dans une molécule. Dans ces cas l'approximation LDA n'est pas adaptée. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction à la fois, de la densité électronique et de son gradient. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr$$

où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [26] et de Perdew et Wang (PW91) [27]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [28], de Lee, Yang et Parr (LYP) [29] et de Perdew et Wang (PW91) [27]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

Fonctionnelles « hybrides »

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [30]. Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [31]. La fonctionnelle hybride actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [32]. Pour la partie

échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - \varepsilon_x^D) + a_x(E_x^{B88} - \varepsilon_x^D) + a_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN}),$$

où E_x^{B88} est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé de Becke. Les valeurs suivantes pour les trois paramètres $a_0=0.20$, $a_x=0.72$ et $a_c=0.81$ ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.

Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [33], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains

systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

2.3.5.Pseudo-potentiels.

L'état fondamental électronique d'un système quelconque peut être décrit par les différentes méthodes décrites dans ce chapitre. Mais le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que le nombre et la taille des atomes augmentent, à cause de l'augmentation du nombre d'électrons.

Or, dans l'écrasante majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les propriétés intéressantes des systèmes étudiés, par exemple dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation dans l'atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation des cœurs gelés [34]. Ainsi le nombre d'électrons à traiter explicitement est nettement plus faible que le nombre réel d'électrons et des « gros » systèmes deviennent accessibles aux calculs.

Les interactions entre les électrons de valence et les cœurs atomiques ioniques sont représentées par un pseudopotentiel. Par construction, un pseudopotentiel doit être additif : d'une part, il doit pouvoir être obtenu à partir de calculs sur l'atome, et d'autre part, le potentiel total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel atomique dans des environnements chimiques différents. La plupart des pseudopotentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome impliquant tous les électrons.

Pseudopotentiels dans le formalisme Hartree-Fock

Pour un atome, l'opérateur de Fock F^{PS} à traiter pour les électrons de valences s'écrit comme la somme de l'opérateur de Fock F^{V} pour les seuls électrons de valence et du pseudopotentiel W^{PS} :

$$F^{\text{PS}} = F^{\text{V}} + W^{\text{PS}}$$

W^{PS} est déterminé de façon à ce que les solutions de F^{PS} soient « les plus proches possibles » des solutions tous électrons (TE) de F^{TE} dans la zone de valence, c'est-à-dire du cœur ionique, définie par un rayon de coupure r_c .

Ainsi on résout :

$$F^{\text{PS}} \phi_i^{\text{PS}} = \epsilon_i^{\text{PS}} \phi_i^{\text{PS}},$$

où « i » représentent les électrons de valence. On ajuste W^{PS} de façon à ce que, pour les électrons de valence :

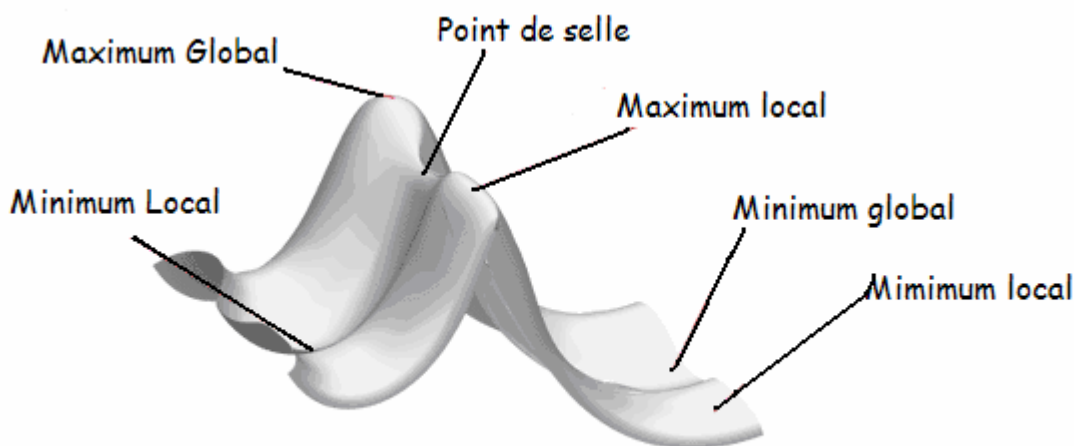
1. $\Phi_i^{\text{PS}} \sim \Phi_i^{\text{TE}}$ pour $r > r_c$
2. $\epsilon_i^{\text{PS}} \sim \epsilon_i^{\text{TE}}$ pour $r > r_c$
3. Φ_i^{PS} décroisse de façon monotone dans la zone de cœur ($r < r_c$)

Les pseudo-potentiels utilisés en DFT ont le plus souvent été développés dans le formalisme Hartree-Fock.

2.4. Optimisation de géométrie et analyse de charge

2.4.1. Géométrie d'équilibre

L'optimisation de géométrie constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule. Cette opération vise à déterminer un minimum ou plusieurs, sur la surface d'énergie potentielle, afin de prédire les structures d'équilibre ou de transition, de systèmes moléculaires. Pour cette raison, l'optimisation de la géométrie d'un système consiste en une minimisation de l'énergie électronique.



La géométrie d'équilibre d'une molécule correspond à un minimum d'énergie potentielle et elle est caractérisée par une relation du type :

$$\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0 : \text{un point stationnaire}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} > 0 : \text{minimum}$$

pour toute déformation $R_{i,j}$ du squelette nucléaire.

Si les déformations correspondent aux coordonnées normales R_i , la variation de E au voisinage du minimum peut être considérée comme parabolique le long de chaque R_i :

$$E = \frac{1}{2} k_i R_i^2$$

La deuxième condition devient :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R_i^2} = k_i > 0$$

2.4.2. Fréquences de vibration

Une molécule possédant N atomes, a donc $3N$ degrés de liberté, 3 correspondent à la translation de la molécule et 3 à sa rotation autour de son centre d'inertie. Il y a $(3N - 6)$ degrés de liberté correspondant aux vibrations de la molécule, donc $3N - 6$ modes normaux de vibration et aussi $3N - 6$ fréquences de vibration calculables. Si la molécule est linéaire, 2 angles suffisent à décrire sa rotation ; il y a donc $3N - 5$ modes normaux de vibration. Les fréquences de vibration des modes normaux sont obtenues à partir des valeurs propres du Hessien, pondéré par les masses atomiques.

La condition $k_i > 0$ impose une fréquence réelle. Si tous les k_i sont positifs on est alors sur un minimum de la surface de potentiel. Si un k_i est négatif, l'une des fréquences de vibration est imaginaire alors que les $3N - 7$ autres sont réelles. Ainsi lorsque le calcul des fréquences de vibration conduit à une fréquence imaginaire on sait que l'on n'est pas sur un minimum de la surface de potentiel mais sur un point selle, appelé aussi état de transition dans un chemin réactionnel.

2.4.3. Analyses de population

Parmi les propriétés que la mécanique quantique permet de calculer, la densité électronique occupe une place importante. Décivant la répartition statistique des électrons du système, elle peut être représentée sous la forme de lignes d'isodensité. Elle peut permettre aussi de réaliser une analyse de population qui vise à représenter la densité électronique en charges ponctuelles placées sur des centres atomiques réels, mais aussi parfois virtuels. Rappelons cependant, que la charge atomique n'est pas une observable, elle est pourtant bien utile dans les modèles de mécanique moléculaire.

2.4.3.1. Analyse de Mulliken

Pour construire un modèle simple pour estimer les charges atomiques, considérons le cas d'une molécule diatomique AB. Admettons que les orbitales moléculaires sont la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques χ_A et χ_B centrées sur A et B respectivement.

Considérons une orbitale moléculaire ϕ_i contenant n_i électrons :

$$\phi_i = c_{iA} \cdot \chi_A + c_{iB} \cdot \chi_B$$

Le carré de la norme de ϕ_i s'écrit :

$$\|\phi_i\|^2 = c_{iA}^2 + c_{iB}^2 + 2 \cdot c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB}$$

S_{AB} étant le recouvrement entre les deux orbitales atomiques. On peut considérer que c_{iA}^2 représente la probabilité de trouver un électron situé dans ϕ_i , localisé sur l'atome A et c_{iB}^2 de le trouver localisé sur l'atome B, le terme de recouvrement restant représente plus ou moins une probabilité de délocalisation sur A et B.

L'hypothèse de Mulliken est de considérer que l'on peut partager cette partie restante par moitié sur chacun des atomes A et B. Les probabilités de présence p de l'électron sur chacun des atomes s'écrivent alors :

$$p_{iA} = c_{iA}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB} \text{ et } p_{iB} = c_{iB}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB}$$

Si on a n_i électrons sur l'orbitale moléculaire numéro i , et si l'on a N orbitales moléculaires contenant des électrons, on peut calculer la population électronique donc la charge électronique se trouvant sur chacun des atomes ; par exemple sur A :

$$q_A = -e \sum_{i=1}^N n_i \cdot p_{iA}$$

Soit encore en généralisant :

$$q_A = -e \cdot \sum_i \sum_B n_i \cdot (c_{iA}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB})$$

ou en charge nette :

$$Q_A = e \cdot Z_A - e \cdot \sum_i \sum_B n_i \cdot (c_{iA}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB}) \text{ avec } \sum_A Q_A = 0 \text{ (le système reste neutre).}$$

Par définition, la charge de Mulliken dépend naturellement des bases d'orbitales atomiques utilisées. Cependant, les bases les plus étendues ne donnent pas forcément le meilleur résultat, (il est parfois totalement irréaliste). Pourtant, la méthode de Mulliken reste très utilisée du fait de sa simplicité d'analyse. Elle est de plus disponible dans tous les logiciels de chimie quantique.

2.4.3.2. Analyse NPA (Natural Population Analysis)

L'analyse NPA a été développée par Reed, Weinstock et Weinhold [35]. Les orbitales naturelles sont obtenues par diagonalisation de la matrice densité du premier ordre. Par analogie Reed, Weinstock et Weinhold ont introduit des orbitales atomiques naturelles qui diagonalisent les blocs atomiques de la matrice densité plutôt que la matrice densité en entier. La procédure d'obtention de ces orbitales est assez compliquée. Les charges atomiques sont obtenues en faisant la somme des éléments diagonaux de la matrice densité formée sur les orbitales atomiques naturelles.

2.5. Les principaux logiciels de chimie quantique

Il n'est peut être pas très difficile d'apprendre à se servir de ces logiciels, mais tout l'art réside dans le choix du jeu de bases atomiques, des méthodes, de fonctionnelles... et l'interprétation des résultats.

Côté logiciels, la tendance actuelle est à l'utilisation de programmes regroupant les principales méthodes de calculs moléculaires. Deux logiciels: **GAUSSIAN** (pour l'étude des gros systèmes) et **MOLPRO** (pour les phénomènes spectroscopiques plus fins) peuvent traiter des principaux domaines abordés en chimie théorique.

GAUSSIAN, MOLPRO, MOLCAS, GAMESS permettent des calculs *ab-initio* et, GAUSSIAN, DeMon, ADF permettent des calculs faisant appel au formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les études impliquant des systèmes infinis (solides en tant que tels ou comme support pour des activités catalytiques), utilisent également des codes standard tels que CRYSTAL, ADF-band, VASP ou LMTD... Un certain nombre de projets font aussi appel aux codes généraux pour les approches de type Car-Parinello.

ADF est un programme nommé « Amsterdam Density Functional » pour des calculs de structures électroniques. Les deux programmes principaux sont ADF pour les molécules, et ADF-band pour les structures périodiques : polymères et cristaux.

Dalton représente un programme puissant de chimie quantique pour le calcul des propriétés moléculaires. Il est utilisé principalement pour étudier des propriétés magnétiques et électriques (liées à la fréquence), et pour des études de surfaces d'énergie potentielle ainsi que pour des investigations statiques et dynamiques.

GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) exécute des calculs *ab initio* et **MOLCAS** permet un traitement précis *ab initio* des problèmes électroniques très généraux de structure pour les systèmes moléculaires dans l'état fondamental et les états excités.

MOLPRO contient des programmes *ab initio* pour des calculs moléculaires de structure électronique. Il est utilisé pour des calculs très précis pour de petites molécules, avec le

traitement étendu du problème de corrélation. Le programme comprend des modules pour des calculs multiréférences.

Q-Chem a la particularité d'utiliser une méthode dite « linear scaling » qui permet d'accélérer considérablement les calculs DFT pour des gros systèmes, puisque le temps de calcul est proportionnel à la taille N du système (nombre d'orbitales utilisées ou nombre d'atomes) au lieu de N^4 ou N^3 pour les méthodes traditionnelles.

Bibliographie

- [1]. Schrödinger, E.; *Ann. Phys.*; 1926; **79**, 489; Schrödinger, E.; *Ann. Phys.*; 1926; **79**, 361.
- [2]. Born, M.; Oppenheimer, R.; *Ann. Physik*; 1927; **84**; 457.
- [3]. Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; 1928; **24**; 89; Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; 1928; **24**; 426.
- [4]. Slater, J. C.; *Phys. Rev.*; 1930; **48**; 35; Slater, J. C.; *Adv. Quantum Chem.*; 1972; **6**; 1.
- [5]. Roothaan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.*; 1951; **23**; 69.
- [6]. Löwdin, P.-O.; *Advan. Chem. Phys.*; 1959; **2**; 207.
- [7]. Knowles, P. J.; Schütz, M.; Werner, H. J.; "Ab initio methods for electron correlation in molecules in Modern method and algorithms of Quantum Chemistry"; publication series of the John von Neumann Institut for Computing (NIC); 2000.
- [8]. Møller, C.; Plesset, M. S.; *Phys. Rev.*; 1934; **46**; 618.
- [9]. Coester, F.; Kummel H.; *Nucl. Phys.*; 1960; **17**; 477.
- [10]. Cizek, J.; *J. Chem. Phys.*; 1966; **45**; 4256; Cizek, J.; Paldus, J.; *Phys. Scripta*; 1980; **21**; 251; Purvis, G. D.; Bartlett, R. J.; *J. Chem. Phys.*; 1978; **68**; 2114.
- [11]. Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; *Chem. Phys. Lett.* 1989; **157**; 479; Urban, M.; Noga, J.; Cole, S. J.; Bartlett, R. J.; *J. Chem. Phys.*; 1985; **83**; 4041.
- [12]. Laidig, W. D.; Saxe, P.; Bartlett, R. J.; *J. Chem. Phys.*; 1987; **86**; 887; Bartlett, R. J.; *J. Phys. Chem.*; 1989; **93**; 1697.
- [13]. Roos, B. O.; *Int. J. Quantum Chem. Symp.*; 1980; **14**, 175; Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn P.E.M.; *Chem. Phys*; 1980; **48**; 157.
- [14]. Gdanitz, R. J.; Ahlrichs, R.; *Chem. Phys. Lett.*; 1988; **143**; 413.
- [15]. Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K.; *J. Phys. Chem.*; 1990; **94**; 5483 ; Andersson, K.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O.; *J. Chem. Phys.*; 1992; **96**; 1218.
- [16]. Thomas, L. H.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*; 1927; **23**; 713.
- [17]. Fermi, E.; *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*; 1927; **6**; 602.
- [18]. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*; 1964; **136**; 864.
- [19]. Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.*; 1965; **140**; 1133.

- [20]. Dirac, P. A. M.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*; 1930; **26**; 376.
- [21]. Perdew, J. P.; Zunger, A.; *Phys. Rev. B*; 1981; **23**; 5048.
- [22]. Perdew, J. P.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B*; 1992; **45**; 13244.
- [23]. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Phys.*; 1980; **58**; 1200.
- [24]. Ceperley, D. M.; Alder, B. J.; *Phys. Rev. Lett.*; 1980; **45**; 566.
- [25]. Chermette, H.; *Coord. Chem. Rev.*; 1998; **178-180**; 699.
- [26]. Becke, A. D.; *Phys. Rev. A*; 1988; **38**; 3098.
- [27]. Perdew, J. P.; *"In Electronic Structure of Solids '91"*; Ziesche P. and Eschrig H.; 1991.
- [28]. Perdew, J. P.; *Phys. Rev. B*; 1986; **33**; 8822.
- [29]. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B*; 1988; **37**; 785.
- [30]. Harris, J.; Jones, R. O.; *Phys. F: Met. Phys.*; 1974; **4**; 1170.
- [31]. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*; 1993; **98**; 1372.
- [32]. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*; 1993; **98**; 5648.
- [33]. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.*; 1996; **77**; 3865.
- [34]. Grotendorst, J.; *"Effective core potentials by M. Dolg in Modern methods and algorithms of quantum chemistry"*; John von Neumann Institute for Computing; NIC series; 2000.
- [35]. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F.; *J. Chem. Phys.*; 1985; **83**; 735.

Chapitre III

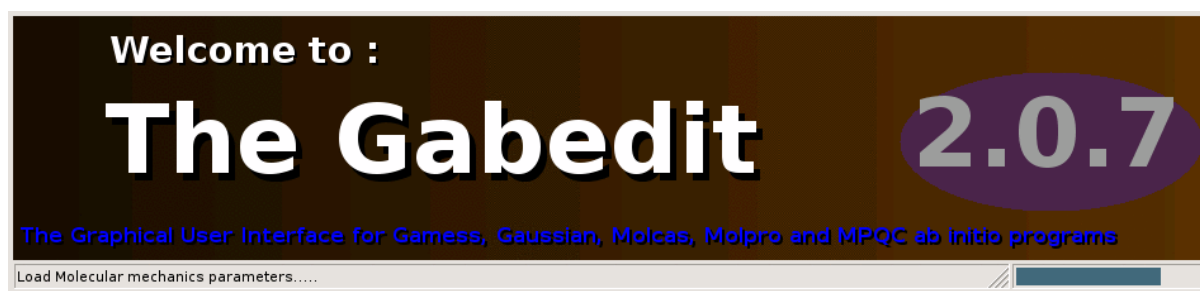
Les structures de petits agrégats de silicium-alcalin $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)} (1 \leq n \leq 6 ; 1 \leq p \leq 2), \text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}.$

Nous présentons dans ce chapitre une étude théorique des propriétés structurales des agrégats de silicium de type Si_nM_p ($1 \leq n \leq 6 ; 1 \leq p \leq 2 ; \text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) dans le cadre de la méthode de la fonctionnelle de la densité. L'objectif est d'analyser la nature des interactions qui prédominent dans les liaisons interatomiques. L'étude porte sur les systèmes neutres ainsi que sur leurs cations.

3.1. Méthodologie

3.1.1. Programme de calculs et interface utilisés

L'optimisation de la géométrie est exécutée au niveau B3LYP avec la base 6-31+G(d). La méthode CCSD(T) est également utilisée pour les petites tailles. Les calculs ab initio sont effectués avec le programme GAUSSIAN 98 et en utilisant l'interface graphique développée dans notre équipe, par A. R. Allouche, nommée GABEDIT [1].



3.1.2. Choix de la base et de la méthode

Pour choisir une méthode de calcul et les bases atomiques, nous avons évalué plusieurs méthodes et plusieurs bases pour les propriétés connues de dimères comme Si_2 , Li_2 , SiLi et SiLi^+ . La première méthode évaluée est la méthode perturbative de Moller-Plesset au deuxième ordre de perturbation, MP2. Cette méthode dépend très fort du jeu de bases, mais, comme nous sommes intéressés par l'étude des agrégats incluant plusieurs atomes (jusqu'à 20

atomes de silicium), les bases ne devraient pas être trop grandes pour que les calculs restent d'un coût raisonnable. Nous avons choisi la base 6-31+G(d), qui contient 14s10p1d fonctions gaussiennes contractées en 7s6p1d pour le silicium; 17s11p1d contractées en 5s4p1d pour le sodium et 23s17p1d contractées en 6s5p1d pour potassium. Nous avons aussi utilisé la base 6-311+G(d) qui contient 14s10p1d contractées en 7s6p1d pour silicium et 12s6p1d contractées en 5s4p1d pour le lithium.

Base 6-311+G(d) Si : 14s10p1d Li : 12s6p1d	[7s6p1d] [5s4p1d]
Base 6-31+G(d) Si : (17s11p1d) Na : (17s11p1d)	[5s4p1d] [5s4p1d]
Base 6-31+G(d) Si: (17s11p1d) K: (23s17p1d)	[5s4p1d] [6s5p1d]

Tableau 3.1. Bases utilisées pour les atomes

Les autres calculs test ont été effectués avec la DFT. Nous avons utilisé la fonctionnelle BPW91 qui inclut la fonctionnelle d'échange de Becke [2] avec la fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang [3] ainsi que la fonctionnelle hybride B3LYP qui implique un échange de trois paramètres de la fonctionnelle Becke [4]. Nous avons testé les deux bases, 6-31+G(d) et 6-311+G(d) pour voir les différences et pour choisir le meilleur compromis. Nous présentons les résultats dans le tableau 3.2 concernant la distance inter-atomique d'équilibre entre les atomes et le potentiel d'ionisation vertical, le potentiel d'ionisation étant une quantité qui nous intéresse particulièrement pour les agrégats en vue d'une comparaison avec l'expérience.

R_e					
<i>Molécule</i>	MP2/6-311+G(d)	BPW91/6-31+G(d)	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/6-311+G(d)	Exp.
Si ₂ (³ Σ _g ⁻)	2.164	2.303	2.171	2.166	2.246 ^a
Li ₂ (¹ Σ _g ⁺)	2.747	2.771	2.725	2.705	2.673 ^a
SiLi ⁺ (¹ Σ ⁺)	2.747	2.847	2.811	2.770	
SiLi (⁴ Σ ⁻)	2.362	2.410	2.391	2.369	
SiNa ⁺ (¹ Σ ⁺)		3.212	3.159	3.149	
SiNa (⁴ Σ ⁻)	2.708	2.903	2.724	2.725	2.70 ^{b,c} 2.68 ^d
PI_v					
<i>Molécule</i>	MP2/6-311+G(d)	BPW91/6-31+G(d)	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/6-311+G(d)	Exp.
Si ₂ (³ Σ _g ⁻)	10.164	7.834	7.856	7.882	7.9 ^e
Li ₂ (¹ Σ _g ⁺)	4.335	5.133	5.254	5.322	5.113 ^f
SiLi (⁴ Σ ⁻)	4.987	6.747	6.449	6.647	

Tableau 3.2. Distances d'équilibre (R_e en Å) et potentiel d'ionisation verticaux (PI_v en eV) pour les dimères Si₂, Li₂ et SiLi⁺

^a référence[5]

^b référence [6]

^c référence [7]

^d référence [5]

^e référence [8]

^f référence [9]

Comme on le voit, les calculs MP2 avec les bases utilisées ici ne donnent pas de résultats satisfaisants pour le potentiel d'ionisation vertical. Pour Si₂, nous avons testé d'autres bases comme 6-311+G(2df, p) [10] et SDD [10], mais sans aucune amélioration réelle. Le traitement de la corrélation électronique nécessiterait une approche plus sophistiquée du type MP4 ou QCISD [11] avec de très grandes bases, ce qui correspond à des calculs lourds. Les meilleurs résultats pour les potentiels d'ionisation ont été obtenus avec les deux fonctionnelles BPW91 et B3LYP avec la base 6-31+G(d). Un compromis acceptable entre la précision et les ressources informatiques, a été obtenu pour B3LYP/6-31+G(d); les résultats ainsi obtenus pour les molécules Li₂ et Si₂ reproduisent les valeurs expérimentales de R_e et de PI_v , avec une erreur relative de moins de 3%.

3.1.3. Premiers tests pour les diatomiques $\text{SiM}^{(+)}$, considérés comme le « plus petit agrégat » de la série.

Pour la molécule SiLi , au niveau B3LYP/6-31+G (d), l'état calculé le plus stable est un quadruplet $^4\Sigma^-$, avec une distance entre atomes de 2.391 Å et l'énergie de dissociation est de 1.57 eV. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par Boldyrev *et al.* [12] (2.355 Å pour la distance interatomique et 1.539 eV pour l'énergie de dissociation) utilisant la méthode QCISD(T). L'énergie pour l'état doublet $^2\Pi$ est plus haute que celle du quartet de 0.34 eV, et la distance interatomique a une valeur de 2.579 Å.

L'état fondamental de SiLi^+ est un singulet $^1\Sigma^+$ et dissocie en $\text{Si} + \text{Li}^+$ avec une énergie de dissociation de 0.75 eV ; la distance d'équilibre entre les atomes est de 2.811 eV. Toutes ces valeurs sont en accord avec les calculs QCISD(T) de Boldyrev *et al.* [12] (2.72 Å pour la distance et 0.73 eV pour l'énergie de dissociation).

On peut faire les mêmes comparaisons pour SiNa , neutre et chargé. L'état fondamental de la molécule neutre est un quadruplet ($^4\Sigma^-$), comme pour SiLi , il est plus stable que l'état doublet ($^2\Pi$) de 0.25 eV. La longueur de liaison Si-Na est de 2.724 Å et de 2.875 Å, pour $^4\Sigma^-$ et $^2\Pi$ respectivement, en très bon accord avec les valeurs calculées au niveau CI par Kishi *et al.* [6] (qui donnent les longueurs de 2.70 et 2.90 Å) et au niveau QCISD par Boldyrev *et al.* [13] (qui ont obtenu 2.697 et 2.858 Å). Nous avons calculé une énergie de dissociation pour l'état le plus stable de 1.19 eV, et elle peut être comparée avec la valeur de 1.45 eV calculée au niveau CI, par Kishi *et al.* [6].

La molécule chargée SiNa^+ à l'état fondamental est un triplet $^3\Pi$, plus bas en énergie que l'état singulet $^1\Sigma^+$ de 0.453 eV. La distance interatomique pour l'état $^3\Pi$ de SiNa^+ est de 3.158 Å et l'énergie de liaison est de 0.533 eV.

Nous avons effectué le même type de calcul pour SiK . L'état fondamental est un quadruplet ($^4\Sigma^-$), l'état doublet ($^2\Pi$) est localisé 0.448 eV plus haut. Les longueurs de liaisons sont 3.13 Å et 3.36 Å pour les états quadruplet et doublet respectivement.

En conclusion, après ces tests, nous avons décidé d'effectuer tous les calculs sur les agrégats $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)}$ dans l'approche DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31+G (d).

Dans le processus d'optimisation de géométrie des agrégats, nous avons testé un certain nombre de structures initiales pour chaque taille. Pour avoir une structure initiale des agrégats mixtes nous sommes partis de la structure connue des agrégats homogènes Si_n et aussi des structures déformées de Si_n , avec l'alcalin en surface, sur une liaison ou sur une face à 3 ou 4

atomes. Nous avons essayé plusieurs structures avec l'alcalin imbriqué dans une structure Si_n . Toutes les optimisations ont été faites sans contraintes de symétrie (le groupe de symétrie utilisé a été C_1). Nous devons noter bien sûr, que le traitement explicite de tous les électrons dans un agrégat ayant un grand nombre d'atomes constitue une tâche informatique exigeante en ressources, pouvant dépasser nos moyens. Aussi la recherche de l'isomère le plus bas en énergie n'a pas pu inclure une procédure d'optimisation globale de la surface d'énergie potentielle. Donc nous ne pouvons pas être sûrs qu'il n'existe pas une géométrie plus stable que celles trouvées par nos calculs.

3.2. Résultats pour les agrégats $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)}$

3.2.1. Structures d'équilibre des agrégats neutres de type Si_nM ($n=1-6$) ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

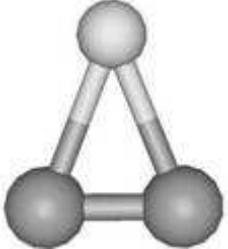
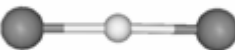
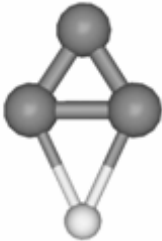
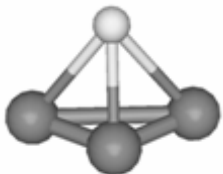
Ce paragraphe concerne les propriétés structurales des isomères obtenus après optimisation des géométries. Les structures d'équilibre sont détaillées et elles sont comparées, à la fois au niveau géométrique et du point de vue de la stabilité, aux travaux déjà existants. Pour faciliter le classement des isomères et leur désignation, nous avons adopté une nomenclature compacte en fonction de la taille de l'agrégat, du type (na), (nb)... où « n » est la taille c'est-à-dire le nombre de Si et a), b) ... représentent la dénomination des différents isomères classés par ordre croissant d'énergie.

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans l'étude d'un agrégat. Le soin qui lui est apporté va conditionner fortement la qualité des analyses ultérieures, car les conclusions peuvent changer totalement selon que toutes les géométries possibles auront été obtenues ou non, et que ces géométries auront été relaxées rigoureusement ou non.

Nous présentons tout d'abord nos résultats pour les agrégats de silicium, dopés avec des atomes de sodium car pour ces espèces on dispose de quelques résultats expérimentaux et théoriques dans la littérature. Puis nous les comparons avec ceux obtenus pour les agrégats dopés avec Li et K.

3.2.1.1. Si_nNa [14]

L'état le plus stable pour tous les agrégats Si_nNa ($n = 2-6$) est un doublet. Nos résultats concernant la structure et les propriétés électroniques de l'isomère le plus bas en énergie sont semblables à ceux de Kaya *et al.* [6] qui ont fait des calculs MP2, confirmant ainsi la fiabilité de nos calculs DFT/B3LYP. La structure de l'isomère le plus stable, conserve celle de Si_n correspondant, quasi inchangée, l'atome de sodium étant adsorbé en surface. Cela signifie que la liaison entre deux atomes de silicium (Si-Si) prédomine sur la liaison Si-Na. L'atome de sodium est adsorbé sur une liaison entre deux atomes de silicium pour les agrégats avec 2, 3, 5 atomes de silicium ou bien il peut être lié à quatre atomes de Si, comme pour Si_4Na et Si_6Na . Pour tous les groupes Si_nNa , l'électron de valence de l'atome Na est transféré vers la LUMO (l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie) de Si_n et la structure électronique pour Si_nNa est du type de $\text{Si}_n^- + \text{Na}^+$. Pour chaque taille $n = 2-6$, nous avons déterminé un certain nombre d'isomères. Les résultats comprenant les géométries, la différence d'énergie par rapport à l'isomère le plus stable et la multiplicité de spin (notée entre crochets) sont présentées sur la figure 3.1. Les distances silicium-alcalin pour les agrégats contenant 2 ou 3 atomes de silicium sont de 2.90 et 2.87Å. Si_4Na a une structure tridimensionnelle, construit sur un losange de silicium avec les distances Si-Si de 2.35Å (la symétrie pour ce petit agrégat est C_{2v}) et les distances Si-Na sont de 2.97 et 3.24Å. Les structures (4a) et (4b) sont quasi dégénérées, avec une différence d'énergie d'environ 0.041eV. Une quasi dégénérescence est observée pour les deux premiers isomères de Si_6Na , pour lesquelles la différence d'énergie est de 0.084eV.

 2a) 0.000 [2]	 2b) 0.356 [2]	 2c) 3.366 [4]		
 3a) 0.000 [2]	 3b) 0.571 [2]			

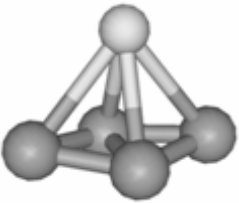
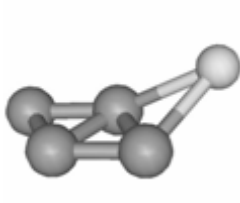
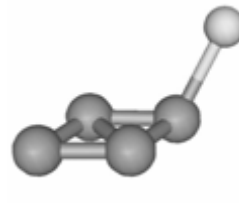
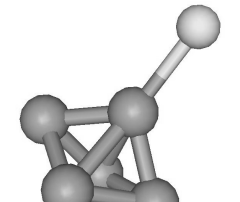
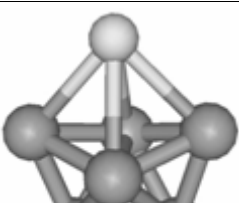
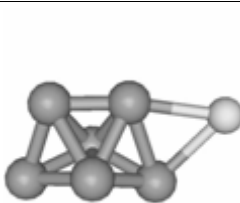
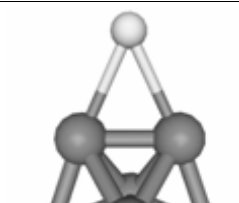
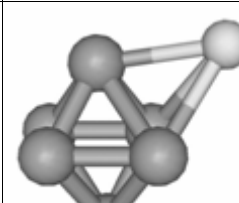
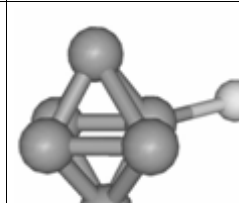
				
4a) 0.000 [2]	4b) 0.041 [2]	4c) 0.114 [2]		
				
5a) 0.000 [2]	5b) 0.272 [2]	5c) 0.305 [2]	5d) 0.468 [2]	
				
6a) 0.000 [2]	6b) 0.084 [2]	6c) 0.185 [2]	6d) 0.356 [2]	6e) 0.512 [2]

Figure 3.1. Structures d'équilibre pour Si_nNa , énergies relatives (en eV), multiplicités de spin (entre crochets)

3.2.1.2. Si_nLi [15]

La figure 3.2 présente les géométries optimisées pour Si_nLi , les différences d'énergie avec l'isomère le plus bas et les multiplicités de spin. L'état électronique des isomères les plus stables pour les agrégats Si_nLi ($n > 1$) est un doublet. Comme pour Si_nNa , la structure de l'isomère le plus stable conserve la structure de l'agrégat Si_n correspondant. L'atome de lithium est adsorbé sur une liaison Si-Si pour les agrégats avec 2, 3 ou 4 atomes de silicium.

La distance entre l'atome de Li et les atomes de Si dans les agrégats Si_2Li , Si_3Li et Si_4Li vaut respectivement 2.588, 2.514 et 2.541 Å. Les symétries pour Si_3Li et Si_4Li sont C_{2v} et C_s , respectivement, la structure étant plane. Pour Si_4Li , la structure d'énergie la plus basse (4a) est seulement légèrement plus stable que la structure (4b) de 0.024 eV. Cette structure (4b) est en revanche, la plus stable pour Si_4Na [6, 14]. Les agrégats Si_5Li et Si_6Li présentent des structures tridimensionnelles. Pour Si_5Li , l'atome Li est lié à trois atomes Si dans la structure (5a) qui est 0.422 eV plus basse en énergie que l'isomère (5b) dans lequel Li est lié à un seul

atome de Si. Pour l'isomère (6a) de Si_6Li l'atome de Li est lié à quatre atomes de Si et la distance entre Li et les quatre atomes de Si est de 2.64 Å. Cette structure présente une symétrie C_{2v} et garde la structure de Si_6 inchangée. Deux autres géométries construites à partir de Si_6 sont stables, les structures (6b) et (6c), dans lesquelles l'atome Li est lié chaque fois, à deux atomes de Si à une distance de 2.51Å.

Les agrégats de silicium dopés avec des atomes de lithium n'ont, à notre connaissance, jamais été étudiés ni au niveau théorique ni au niveau expérimental.

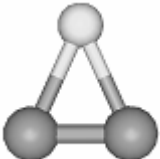
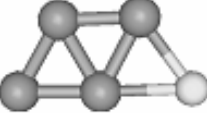
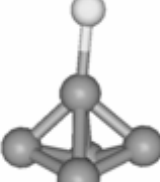
				
2a) 0.000 [2]	2b) 0.402 [4]	2c) 3.249 [2]		
				
3a) 0.000 [2]	3b) 0.541 [2]			
				
4a) 0.000 [2]	4b) 0.024 [2]	4c) 0.915 [4]		
				
5a) 0.000 [2]	5b) 0.422 [2]	5c) 1.125 [4]		
				
6a) 0.000 [2]	6b) 0.177 [2]	6c) 0.272 [2]	6d) 0.495 [2]	6e) 0.621 [2]

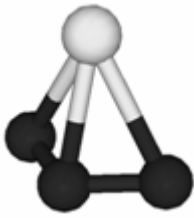
Figure 3.2. Structures d'équilibre pour Si_nLi , énergies relatives (en eV), multiplicités de spin (entre crochets)

3.2.1.3. Si_nK [16]

Les agrégats de silicium dopés avec des atomes de potassium n'ont, à notre connaissance, jamais été étudiés ni au niveau théorique ni au niveau expérimental. Nous présentons nos résultats, concernant les isomères stables avec leurs énergies relatives et multiplicités de spin sur la figure 3.3.

L'état fondamental pour tous les agrégats Si_nK ($n = 2 - 6$) est un doublet comme pour les Si_nLi et Si_nNa , et la structure la plus stable conserve la structure de Si_n inchangée. Pour les agrégats avec $n = 2, 3, 4$, l'atome K est adsorbé sur une liaison Si-Si. Ces structures sont planes comme pour Li mais différentes de Na, pour lequel la structure Si_4Na est tridimensionnelle et l'atome de Na est lié à 4 atomes de silicium.

La structure Si_2K , (2a), a une symétrie C_{2v} ; les structures (2b) et (2e) sont linéaires dans lesquelles les longueurs de liaison Si-K sont respectivement de 3.15Å et 3.24Å. Si_4K présente deux isomères quasi dégénérés en énergie. Dans (4a), K est adsorbé sur une liaison Si-Si tandis que dans (4b) plus haut en énergie de 0.027eV, K est lié à quatre atomes de silicium. Les agrégats Si_5K et Si_6K présentent la même structure que Si_5Li , Si_5Na , Si_6Li et Si_6Na . Dans la structure de Si_5K la plus stable, K se met sur trois atomes de silicium et cette structure est semblable à celle de Si_6 , légèrement déformée. Les structures dans lesquelles K est lié seulement à un atome de silicium ne sont pas stables. Si_6K a une symétrie C_{2v} et l'atome adsorbé est lié à quatre atomes de silicium de même structure que Si_6 .

				
2a) 0.000 [2]	2b) 0.255 [2]	2c) 1.528 [4]	2d) 1.610 [4]	2e) 3.964 [2]
				
3a) 0.000 [2]	3b) 0.723 [2]	3c) 0.998 [2]	3d) 1.474 [4]	

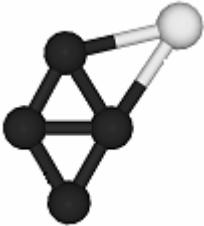
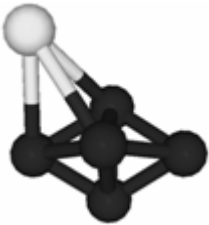
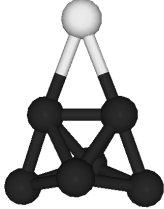
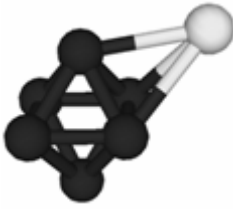
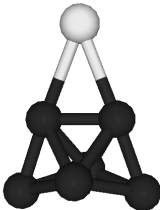
				
4a) 0.000 [2]	4b) 0.027 [2]			
				
5a) 0.000 [2]	5b) 0.231 [2]	5c) 0.353 [2]	5d) 1.164 [4]	
				
6a) 0.000 [2]	6b) 0.114 [2]	6c) 0.136 [2]	6d) 0.165 [2]	6e) 0.296 [2]
				
6f) 1.485 [4]	6g) 1.488 [4]	6h) 1.556 [4]		

Figure 3.3. Structures d'équilibre pour Si_nK , énergies relatives (en eV), multiplicités de spin (entre crochets)

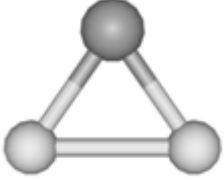
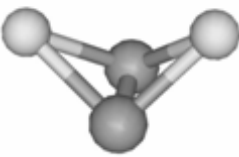
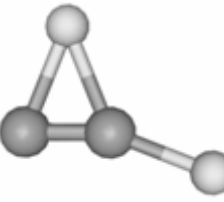
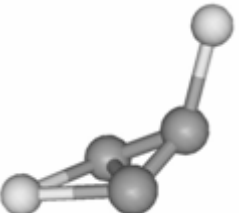
3.2.2. Structure d'équilibre des agrégats neutres de type Si_nM_2 ($n=2-6$) ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Nous avons testé plusieurs géométries initiales, pour différentes positions pour l'atome d'alcalin dans les molécules Si_nM . Dans les structures géométriques des agrégats Si_nM_2 , le deuxième alcalin est localisé loin du premier à cause de la répulsion électrostatique entre les charges positives sur les alcalins.

3.2.2.1. Si_nNa_2 [14]

Sur la figure 3.4, nous montrons les géométries optimisées des agrégats neutres Si_nNa_2 , les énergies relatives des différents isomères et leur multiplicité de spin. L'état fondamental est un singulet pour $n=2-6$, tandis que l'état fondamental de SiNa_2 est un triplet. Ajouter un atome de sodium à Si_nNa ne modifie pas la structure, le deuxième Na est localisé sur un site éloigné du premier atome de Na. La structure géométrique la plus stable pour Si_nNa_2 peut être décrite comme la structure la plus stable pour Si_nNa plus un Na supplémentaire.

L'atome supplémentaire de sodium est adsorbé sur une liaison Si-Si pour les agrégats contenant 2, 3 et 6 atomes de silicium et sur trois atomes de silicium pour $n = 4$ et 5. Pour Si_4Na_2 , la structure (4a) est seulement légèrement plus stable que (4b) 0.035 eV. Dans ces deux structures, les deux atomes Na sont localisés au-dessus et au-dessous de Si_4 déformé. Pour Si_5Na_2 , l'isomère (5a) est très proche en énergie de l'isomère (5b) (0.027 eV). Les deux premiers isomères (6a) et (6b) de Si_6Na_2 présentent des structures semblables, qui sont quasi dégénérées avec 0.001 eV de différence. La symétrie pour (6a) avec les alcalins diamétralement opposées est C_{2v} . Pour tous les agrégats Si_nNa_2 , les électrons 3s des deux atomes Na sont transférés à la LUMO de Si_n et la structure électronique des agrégats Si_nNa_2 correspond approximativement à $\text{Si}_n^{2-} + 2 \text{Na}^+$.

				
1a) 0.000 [3]	1b) 0.101 [3]	1c) 2.152 [1]		
				
2a) 0.000 [1]	2b) 0.356 [1]			3f) 1.459 [3]

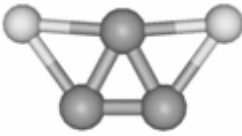
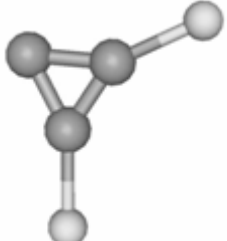
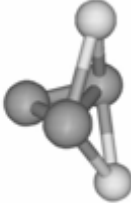
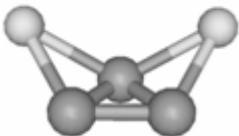
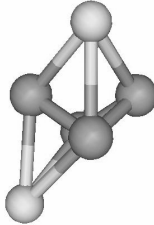
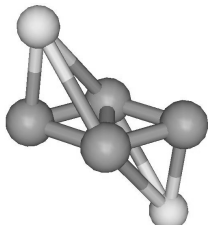
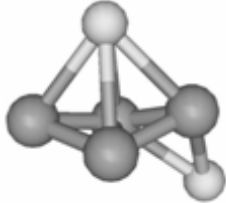
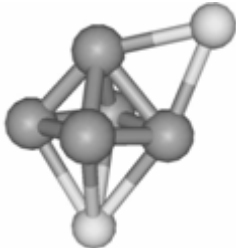
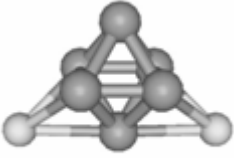
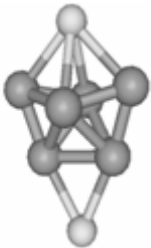
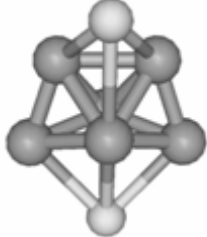
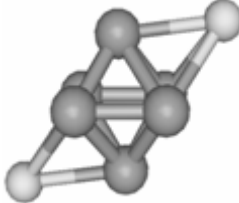
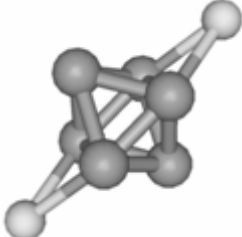
				
3a) 0.000 [1]	3b) 0.441 [1]	3c) 0.718 [1]	3d) 1.175 [3]	3e) 1.439 [3]
				
4a) 0.000 [1]	4b) 0.035 [1]	4c) 0.167 [1]	4d) 0.202 [1]	4e) 0.358 [3]
				
5a) 0.000 [1]	5b) 0.027 [1]	5c) 0.962 [3]		5f) 0.480 [1]
				
6a) 0.000 [1]	6b) 0.001 [1]	6c) 0.055 [1]	6d) 0.306 [1]	6e) 0.359 [1]

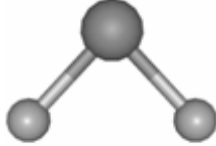
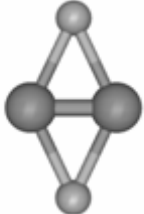
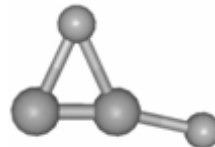
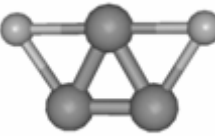
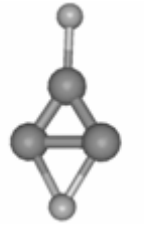
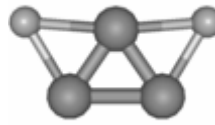
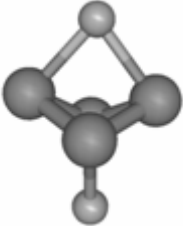
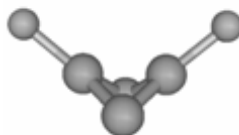
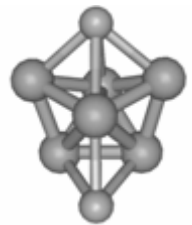
Figure 3.4. Structures d'équilibre pour Si_nNa_2 , énergies relatives (en eV), multiplicités de spin (entre crochets)

3.2.2.2. Si_nLi_2 [15]

Les agrégats Si_nLi_2 ont un état fondamental singulet, avec une exception pour la molécule SiLi_2 dont l'état fondamental est un triplet. Le deuxième atome de lithium est adsorbé sur la molécule Si_nLi , sur un site éloigné du premier. Il est lié à deux atomes de Si pour les molécules $n = 2, 3, 4$ et 6, et à trois atomes de Si pour $n = 5$.

La symétrie des molécules Si_2Li_2 et Si_3Li_2 est C_{2v} . Dans la molécule Si_2Li_2 toutes les liaisons Si-Li sont de 2.53 Å (l'angle Li-Si-Li est de 46.5°). Pour l'agrégat Si_3Li_2 , nous avons trouvé que l'isomère de plus basse énergie a une structure plane symétrique, dans laquelle les

atomes Li se mettent de part et d'autre du triangle isocèle Si_3 . L'agrégat Si_4Li_2 a une structure différente de celle avec Na (dans la structure de Si_4Na , un alcalin est lié à 3 atomes de silicium). Pour les agrégats avec $n = 5$ et 6, deux structures quasi-dégénérées (a et b) sont en compétition pour l'état le plus bas, les différences d'énergie entre les structures (a) et (b) étant respectivement de 0.028 et 0.020 eV.

				
1a) 0.000 [3]	1b) 0.487 [1]	1c) 1.298 [3]		
				
2a) 0.000 [1]	2b) 1.420 [1]	2c) 1.673 [1]		
				
3a) 0.000 [1]	3b) 0.593 [1]	3c) 1.752 [3]		
				
4a) 0.000 [1]	4b) 0.174 [1]	4c) 0.754 [1]	4d) 1.252 [5]	
				
5a) 0.000 [1]	5b) 0.028 [1]	5c) 1.175 [3]	5d) 1.271 [1]	6f) 1.035 [3]

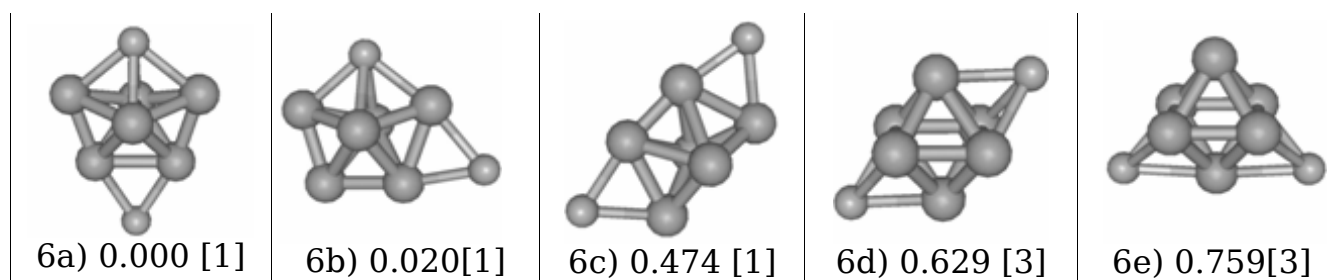
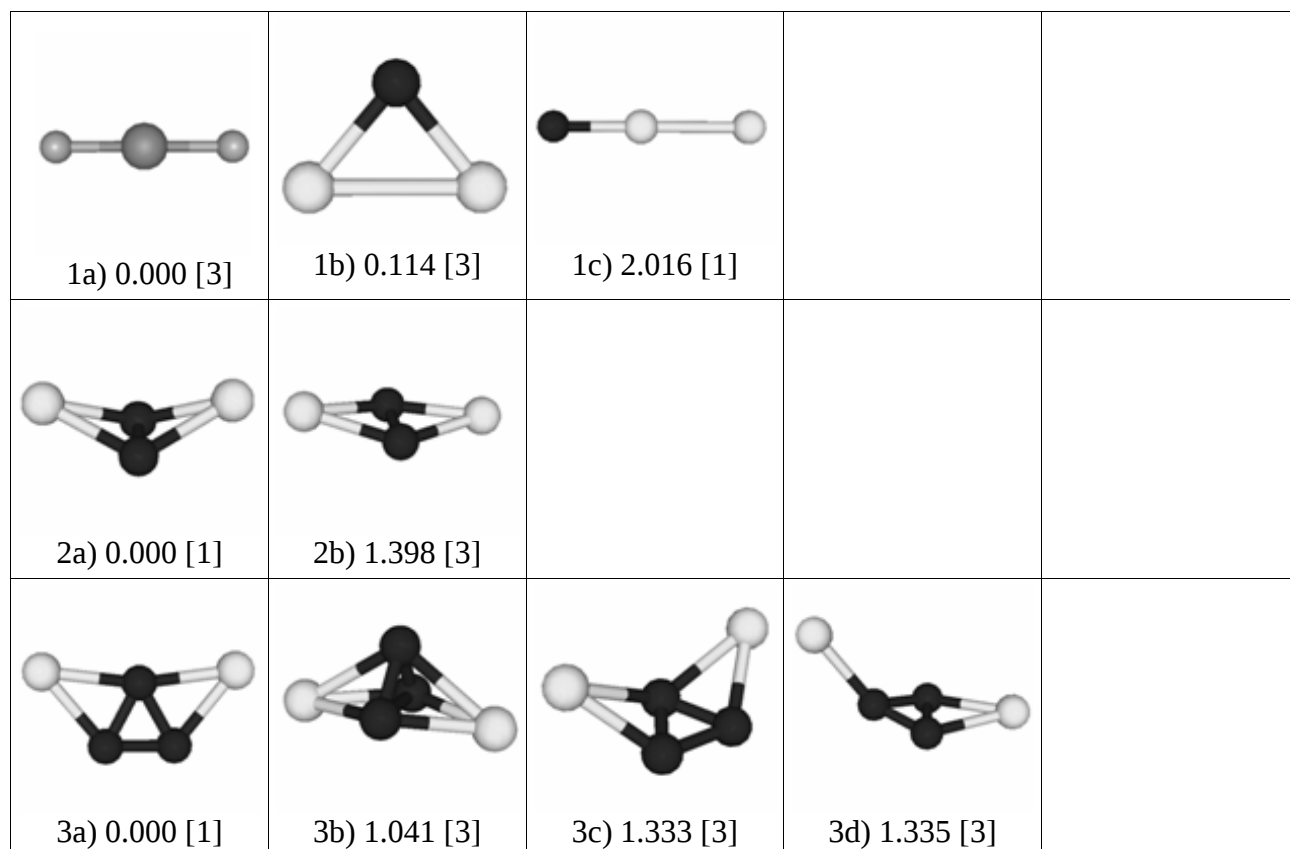


Figure 3.5. Structures d'équilibre pour Si_nLi_2 , énergies relatives (en eV), multiplicités de spin (entre crochets)

3.2.2.3. Si_nK_2 [16]

Comme pour les agrégats Si_nLi_2 et Si_nNa_2 , les structures géométriques des isomères les plus stables de Si_nK_2 sont présentées sur la figure 3.6 avec leurs énergies et leurs multiplicités de spin. Les propriétés structurales sont en parfait accord avec les résultats trouvés pour les agrégats dopés au lithium ou au sodium :

- le second atome de K est localisé sur un site loin du premier atome de K ;
- pour $n=2, 3$ et 6 , le deuxième atome d'alcalin est lié à deux atomes de silicium, tandis que pour $n=4$ et 5 , K est lié à trois atomes de silicium ;
- la symétrie pour Si_2K_2 et Si_3K_2 est C_{2v} tandis que Si_4K_2 a une symétrie C_s et adopte une structure différente de Si_4Li et Si_4Na .



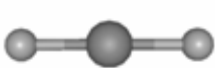
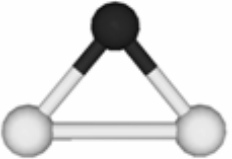
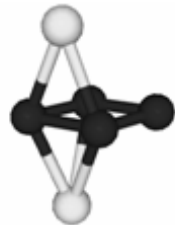
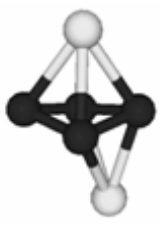
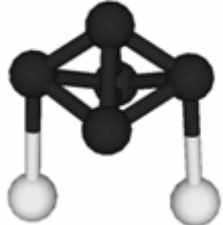
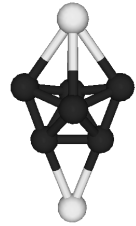
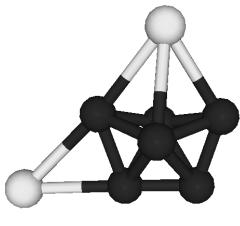
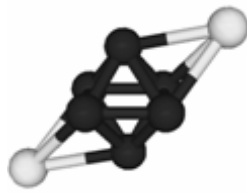
				
1a) 0.000 [3]	1b) 0.114 [3]	1c) 2.016 [1]		
				
4a) 0.000 [1]	4b) 0.184 [3]	4c) 0.259 [1]	4d) 0.447 [3]	
				
5a) 0.000 [1]	5b) 0.040 [1]	5c) 1.020 [3]	5d) 1.696 [3]	5e) 1.702 [3]
				
6a) 0.000 [1]	6b) 0.115 [1]	6c) 0.115 [1]	6d) 0.536 [1]	

Figure 3.6. Structures d'équilibre pour Si_nK_2 , énergies relatives (en eV), multiplicités de spin (entre crochets)

3.2.3. Structure d'équilibre des agrégats chargés de type Si_nM^+ ($n=2-6$) ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Caractéristiques communes :

Les isomères des agrégats Si_nM^+ présentent des caractéristiques communes :

- L'état fondamental de la structure la plus stable de Si_2M^+ est un triplet, l'état fondamental des autres isomères étant des singulets ;
- La structure électronique de Si_nM^+ peut être décrite comme $\text{Si}_n + \text{M}^+$;
- La localisation de l'ion alcalin M^+ dans Si_nM^+ n'est pas la même que celle de l'atome neutre M dans la molécule Si_nM . Pour les isomères chargés, dans la structure de plus basse énergie,

l'ion est localisé sur un seul atome de Si pour toutes les tailles, sauf la structure Si_5Na^+ dans laquelle l'ion Na^+ est lié à trois atomes de Si. On explique ceci par le fait que la charge M^+ produit un dipôle induit dans le système neutre Si_n comme indiqué par les charges atomiques calculées dans l'approximation NPA reportées sur la figure 3.7 pour des isomères des tailles 2 et 4. Par contre, si l'ion M^+ est lié à deux ou plus atomes de silicium, il ne produit pas de dipôle induit comme on le voit sur la même figure dans les cas de Si_2M^+ et Si_4M^+ .

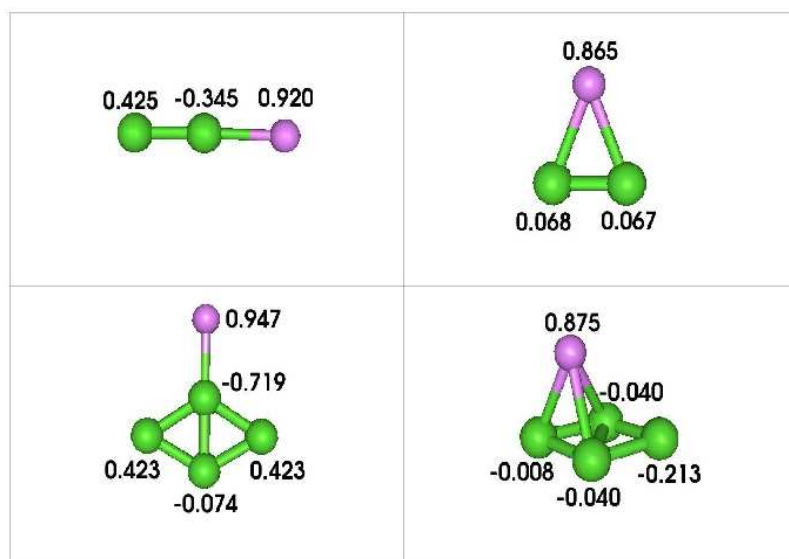


Figure 3.7. Charges NPA dans les molécules Si_2Li^+ et Si_4Li^+

3.2.3.1. Si_nNa^+ [14]

Sur la figure 3.8 sont montrées les structures des agrégats chargés Si_nNa^+ , les énergies relatives et les multiplicités de spin. Les structures dans lesquelles l'atome Na est lié à deux ou plus atomes de silicium, ne sont pas, en général, des structures stables, sauf pour l'isomère (2b) de Si_2Na^+ , (3b) de Si_3Na^+ , (5a) et (6b) de Si_6Na^+ .

La structure de Si_2Na^+ est linéaire du type $\text{Si}_2 + \text{Na}^+$, l'ion Na^+ étant à 2.94 Å de l'atome de Si voisin. La structure de Si_3Na^+ est construite sur un triangle irrégulier d'atomes de silicium plus l'ion Na^+ qui se greffe sur un atome de silicium à une distance de 2.93 Å. La structure qui serait formée sur un triangle isocèle ayant une structure C_{2v} n'est pas un minimum (il y a deux fréquences imaginaires). Si_4Na^+ présente une symétrie C_{2v} avec la queue de Na^+ à une distance de 2.89 Å du Si. La structure de Si_5Na^+ est formée sur la structure de Si_5 déformée et présente une symétrie C_s . Finalement, Si_6Na^+ garde la structure de l'agrégat Si_6 inchangée, avec une queue de sodium, tandis que dans le cas de Si_6Na neutre, l'atome Na est lié à 4 atomes de silicium.

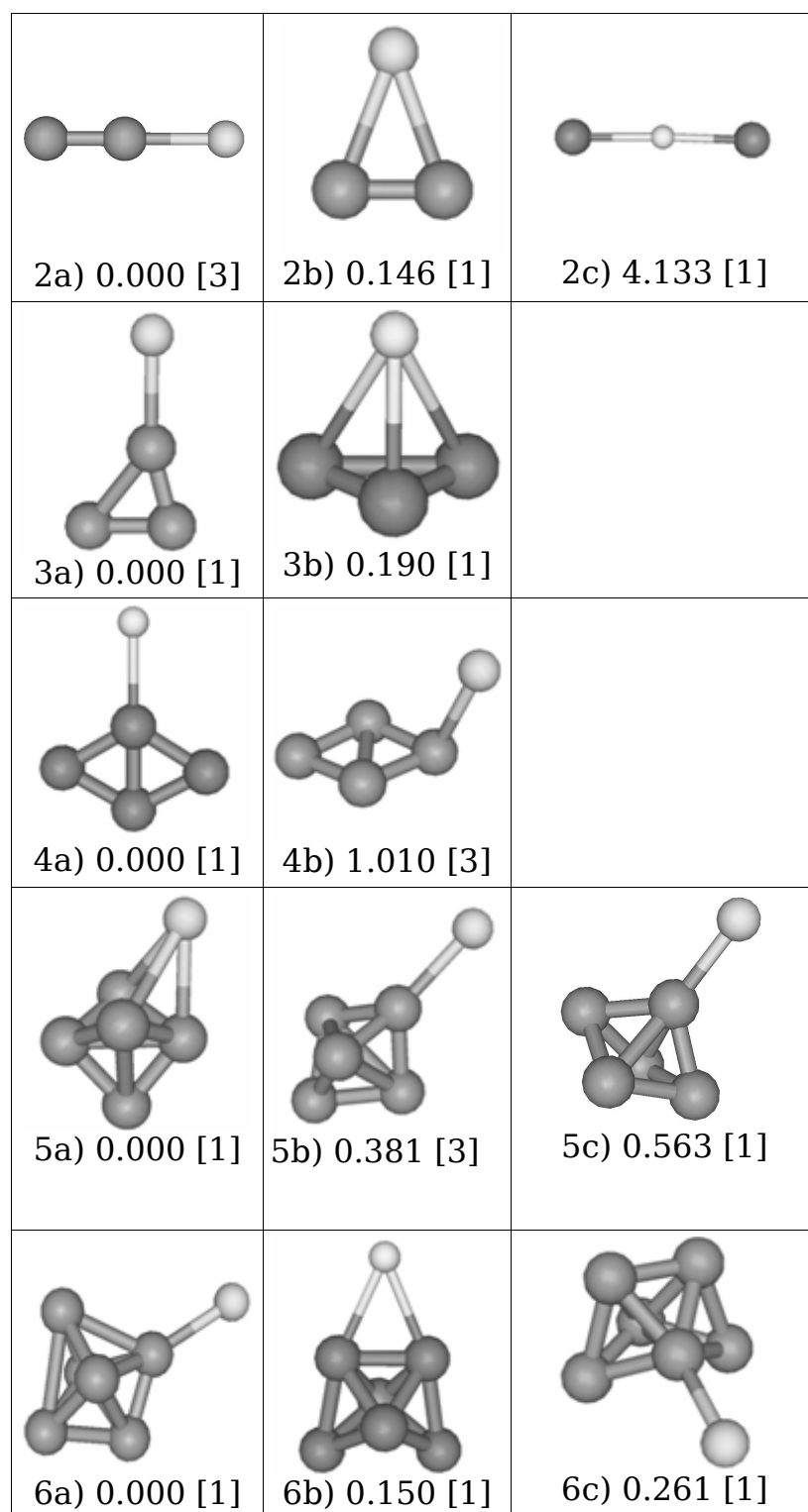
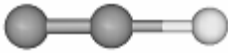
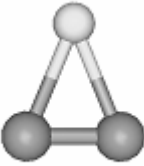
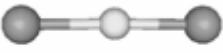
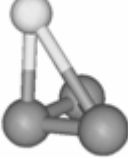
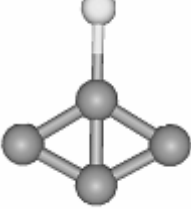
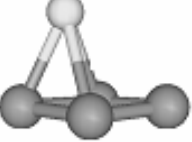


Figure 3.8. Structures d'équilibre des cations Si_nNa^+ , énergies relatives (en eV),
multiplicités de spin (entre crochets)

3.2.3.2. Si_nLi^+ [15]

Sur la figure 3.9, on montre les géométries optimisées des agrégats Si_nLi^+ , les énergies relatives des isomères et les multiplicités de spin. L'état fondamental est un singulet pour toutes les tailles (sauf est pour $n=2$ pour laquelle c'est un triplet). Là encore, la localisation de l'ion Li^+ dans Si_nLi^+ n'est pas la même que celle de l'atome neutre Li dans la molécule neutre Si_nLi . Le cation Si_2Li^+ a une structure linéaire asymétrique avec une distance Si-Li de 2.61 Å, plus courte que pour Si_2Na^+ (2.94 Å). Pour l'agrégat de Si_3Li^+ , l'isomère le plus stable a une structure plane. Il est formé avec la queue de Li^+ et un triangle Si_3 irrégulier, pour lequel les longueurs des liaisons Si-Si sont respectivement de 2.76, 2.13 et 2.23 Å. Si_4Li^+ présente une symétrie C_{2v} avec la queue de Li^+ sur un atome de Si à 2.89 Å. Pour cette taille, une seule structure singulet a été trouvée comme stable. Si_5Li^+ a une symétrie C_{2v} . La structure de Si_6Li^+ est similaire à Si_6Na^+ , mais la distance Si- Li^+ est plus courte. Nous avons remarqué que, pour l'isomère le plus stable, pour $n=4, 5$ et 6 , la distance Si-Li est de 2.56 Å.

				
2a) 0.000 [3]	2b) 0.155 [3]	2c) 2.999 [1]		
				
3a) 0.000 [1]	3b) 0.220 [1]	3c) 0.251 [3]		
				
4a) 0.000 [1]	4b) 1.034 [3]			

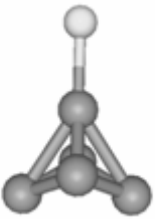
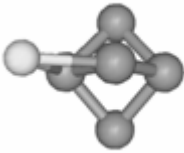
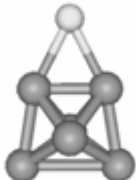
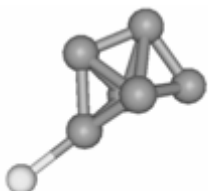
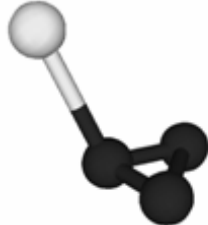
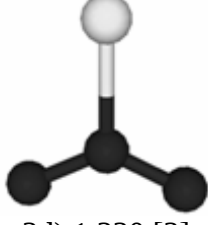
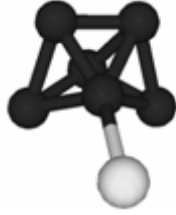
				
5a) 0.000 [1]	5b) 0.058 [1]	5c) 0.121 [1]	5d) 0.597 [3]	
				
6a) 0.000 [1]	6b) 0.158 [1]	6c) 0.460 [1]	6d) 0.890 [3]	6e) 0.988 [3]

Figure 3.9. Structures d'équilibre des cations Si_nLi^+ , énergies relatives (en eV), multiplicités de spin (entre crochets)

3.2.3.3. Si_nK^+ [16]

La structure de l'isomère le plus stable conserve le cadre du Si_n correspondant, inchangé. Pour l'isomère d'énergie la plus basse, K^+ est localisé sur un seul atome de Si pour toutes les tailles. La structure électronique de Si_nK^+ peut être décrite comme $\text{Si}_n + \text{K}^+$. Si_2K^+ a une structure linéaire avec une distance Si- K^+ de 3.46 Å. Pour Si_3K^+ nous trouvons deux géométries d'équilibre planes, ((3a) et (3c)) et deux structures tridimensionnelles ((3b) et (3d)). L'isomère le plus stable est formé d'un triangle Si_3 irrégulier et la distance Si-K est 3.45 Å, plus grande que la distance Si-Li et Si-Na. La structure (3b) est construite sur un triangle isocèle de Si_n et la structure (3c) a une symétrie C_{2v} . Si_4K^+ a deux structures quasi-dégénérées, planes, avec une queue de K^+ située sur un atome de Si à une distance de 3.44 Å et 3.41 Å respectivement. Si_5K^+ a une symétrie C_{2v} . Dans l'isomère le plus stable de Si_6K^+ , la structure de Si_6 est un peu déformée et la distance Si- K^+ est de 3.40 Å.

			
2a) 0.000 [3]	2b) 0.215 [3]	2c) 0.727 [1]	2d) 4.623 [1]
			
3a) 0.000 [1]	3b) 0.182 [1]	3c) 0.189 [3]	3d) 1.330 [3]
			
4a) 0.000 [1]	4b) 0.003 [1]		
			
5a) 0.000 [1]	5b) 0.552 [3]	5c) 0.821 [1]	
			
6a) 0.000 [1]	6b) 0.090 [1]	6c) 0.188 [1]	6d) 1.385 [1]

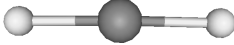
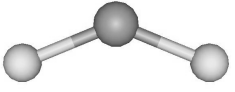
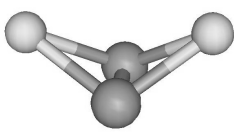
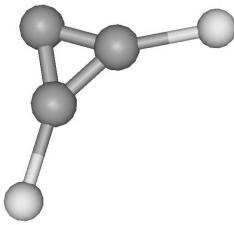
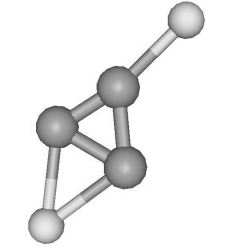
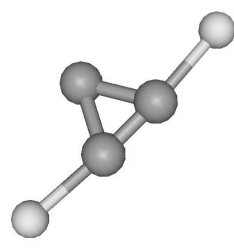
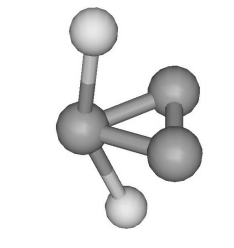
**Figure 3.10. Structures d'équilibre des cations Si_nK^+ , énergies relatives (en eV),
multiplicités de spin (entre crochets)**

3.2.4. Structure d'équilibre des agrégats chargés de type Si_nM_2^+ ($n > 1$) ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Les agrégats chargés de type Si_nM_2^+ sont construits à partir des structures connues de Si_n et Si_nM^+ . La structure de silicium se déforme légèrement mais elle reste globalement la même. Toutes les structures les plus basses en énergie sont des doublets sauf la structure SiK_2^+ qui est un quadruplet (la structure doublet est plus haute en énergie de 0.28 eV). Le deuxième ion d'alcalin se place sur un site éloigné du premier ion et la structure électronique de ces agrégats est semblable à $\text{Si}_n^- + 2\text{M}^+$.

3.2.4.1. Si_nNa_2^+ [14]

Sur la figure 3.11, les structures des Si_nNa_2^+ sont représentées avec les énergies relatives des isomères et les multiplicités de spin.

				
1a) 0.000 [2]	1b) 0.147 [2]			
				
2a) 0.000 [2]				
				
3a) 0.000 [2]	3b) 0.016 [2]	3c) 0.109 [2]	3d) 1.412 [4]	

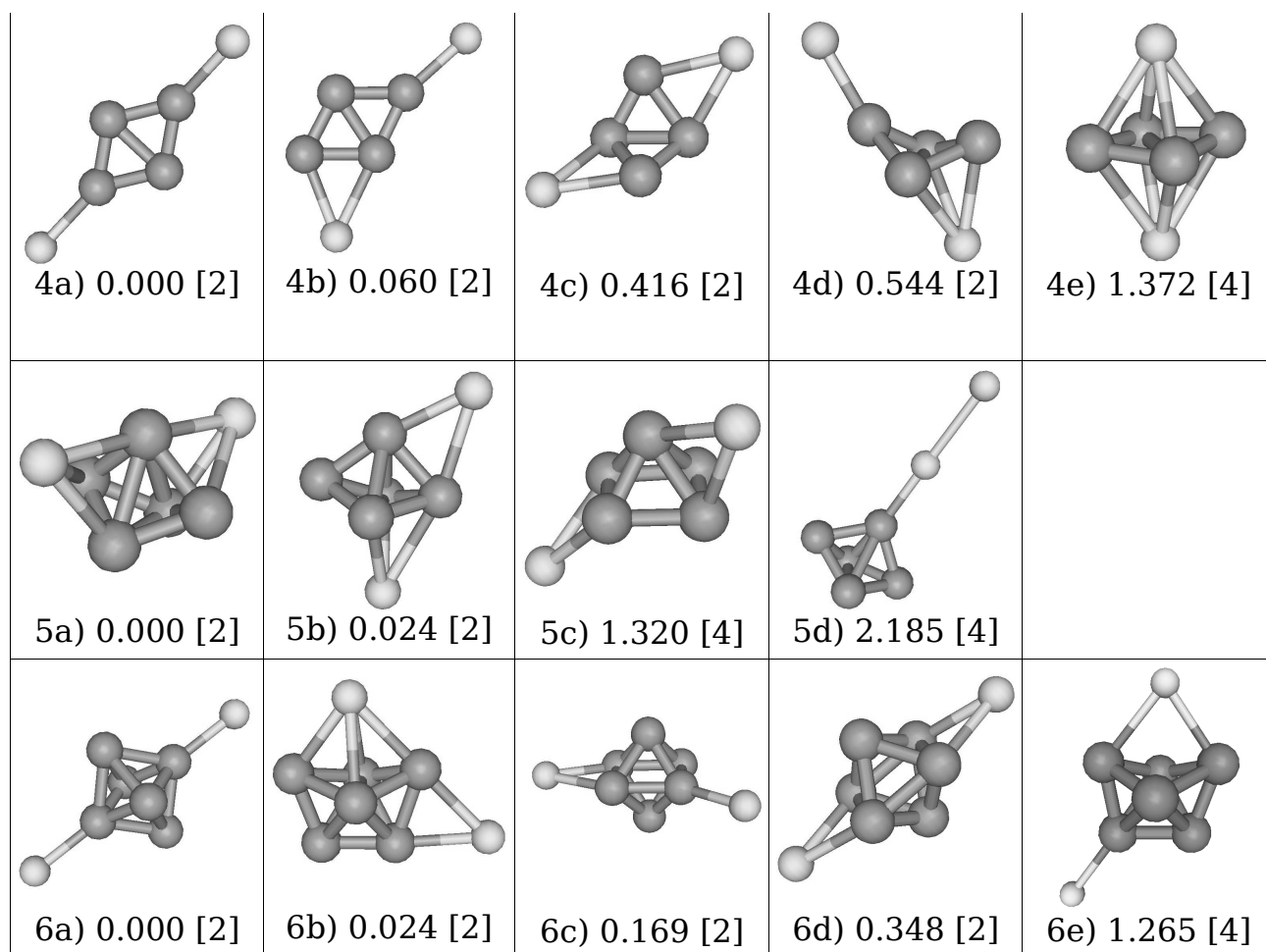
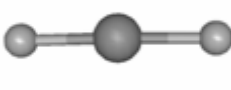
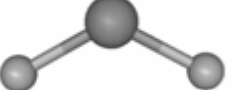
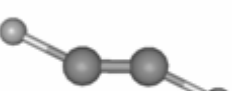
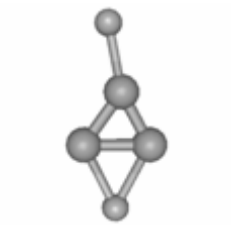
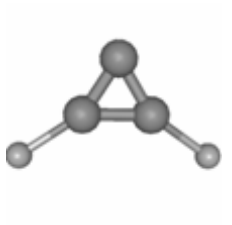
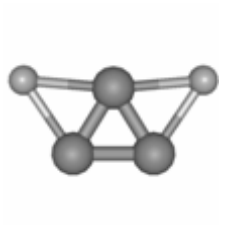
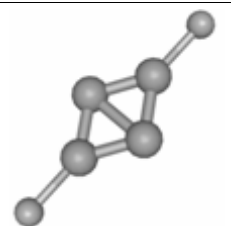
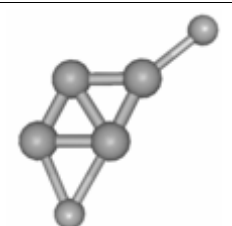
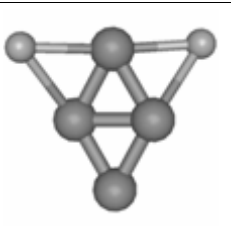
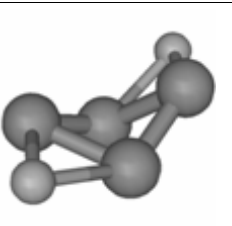
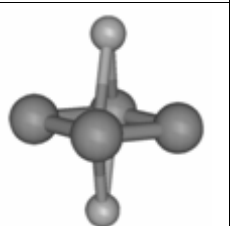
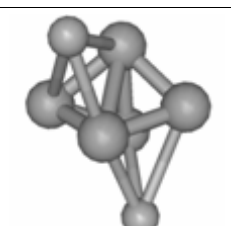
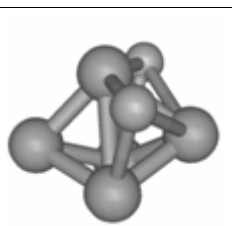
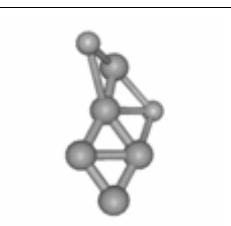
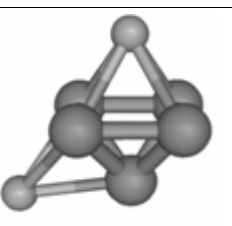
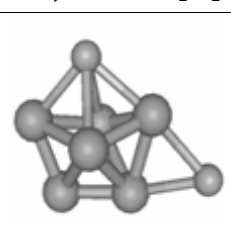
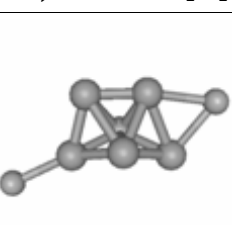
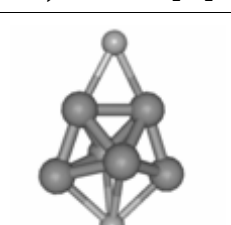
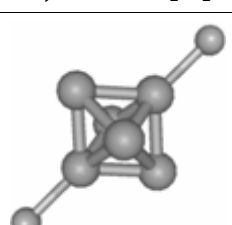
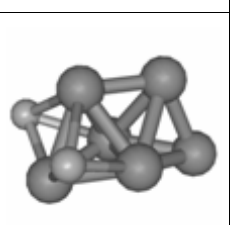


Figure 3.11. Structures d'équilibre des cations Si_nNa_2^+ , énergies relatives (en eV), multiplicités de spin (entre crochets)

3.2.4.2. Si_nLi_2^+ [15]

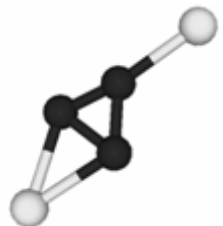
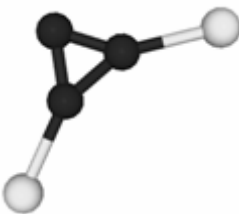
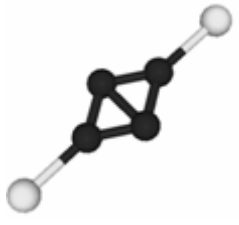
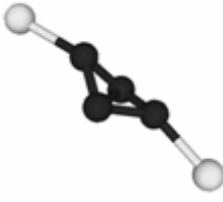
Les structures Si_nLi_2^+ sont approximativement semblables à celles des agrégats neutres Si_nLi_2 pour $n=1, 2$ et 5 , mais sont différentes pour $n = 3, 4$ et 6 . Pour les agrégats Si_nLi_2^+ , les atomes de Li sont situés sur un atome (2a), (3a) et (4a) ou sur des sites formés de deux (2a), trois (5a) ou quatre (6a) atomes de silicium. Là encore comme pour Si_nLi_2 , le deuxième atome Li est situé sur un emplacement loin du premier. Pour Si_3Li_2^+ et Si_5Li_2^+ , les isomères (a) et (b) s'avèrent quasi dégénérés. SiLi_2^+ a la même géométrie linéaire que SiLi_2 , mais la distance Si-Li augmente de $2.53\text{\AA}$ à $2.73\text{\AA}$. L'agrégat Si_3Li_2^+ a une symétrie C_s .

				
1a) 0.000 [2]	1b) 0.329 [4]	1c) 1.736 [4]		
				
2a) 0.000 [2]	2b) 0.266 [2]	2c) 1.273 [4]		
				
3a) 0.000 [2]	3b) 0.011 [2]	3c) 0.052 [2]	3d) 1.292 [4]	
				
4a) 0.000[2]	4b) 0.058 [2]	4c) 0.255 [2]	4d) 0.365 [2]	4e) 1.251 [4]
				
5a) 0.000 [2]	5b) 0.0001 [2]	5c) 1.178 [2]	5d) 1.382 [4]	
				
6a) 0.000 [2]	6b) 0.046 [2]	6c) 0.122 [2]	6d) 0.151 [2]	6e) 0.416 [2]

**Figure 3.12. Structures d'équilibre des cations Si_nLi_2^+ , énergies relatives (en eV),
multiplicités de spin (entre crochets)**

3.2.4.3. Si_nK_2^+ [16]

Les structures des cations d'agrégats Si_nK_2 ont approximativement les mêmes structures que celles des neutres, Si_nK_2 pour $n=1,2$ et 6, mais sont différentes pour $n = 3,4$ et 5. Pour Si_nK_2^+ , les ions K^+ sont localisés sur un atome de Si ou sur un site d'adsorption formé de deux atomes de Si. Dans ce cas, le second atome K est placé sur un site loin du premier. Les isomères de plus basse énergie de SiK_2^+ , Si_3K_2^+ et Si_4K_2^+ ont une structure plane. Pour l'agrégat Si_2K_2^+ , toutes les distances Si-K sont égales à 3.48 Å. Pour Si_6K_2^+ les isomères (6a) et (6b) sont quasi dégénérés.

				
1a) 0.000 [4]	1b) 0.906 [2]	1c) 1.610 [2]		
				
2a) 0.000 [2]	2b) 0.130 [2]	2c) 1.634 [4]	2d) 1.760 [4]	
				
3a) 0.000 [2]	3b) 0.024 [2]	3c) 0.081 [2]	3d) 1.381 [4]	3e) 1.412 [4]
				
4a) 0.000 [2]	4b) 0.024 [2]	4c) 1.341 [4]	4d) 1.458 [4]	4e) 1.903 [4]

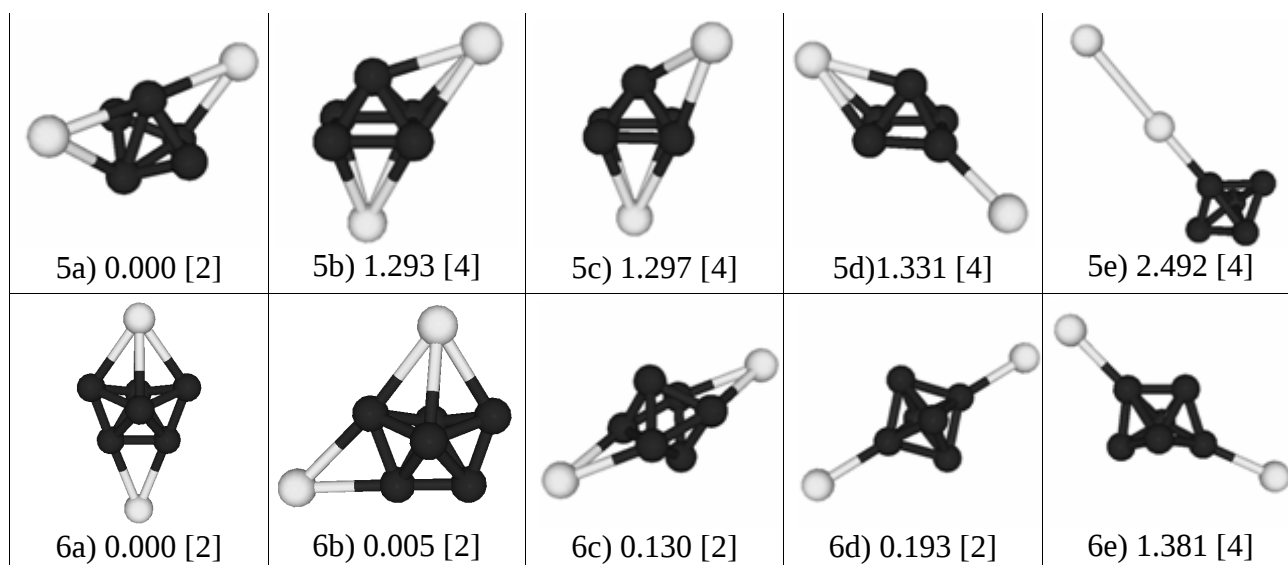


Figure 3.13. Structures d'équilibre des cations Si_nK_2^+ , énergies relatives (en eV), multiplicités de spin (entre crochets)

3.3. Résumé et conclusions

Nous avons présenté les structures de plus basse d'énergie obtenues pour Si_nM neutre, $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ et K avec $n=2-6$. L'état fondamental pour tous les agrégats Si_nM examinés est un doublet, exception faite pour le dimère ($n=1$) pour lequel c'est un état $^4\Sigma^-$. Pour chaque taille n , l'atome de métal est adsorbé à la surface et les structures géométriques de plus basse énergie gardent la géométrie de l'agrégat Si_n correspondant, inchangé. Le site adsorbant est un site ponteur dans lequel l'atome alcalin est lié à deux, trois ou quatre atomes de Si.

Pour les isomères les plus stables, le site d'adsorption de l'alcalin est semblable pour tous les agrégats sauf pour Si_nNa , $n=4$ et 5 pour lequel la structure n'est pas identique à celle pour le lithium et le potassium. Pour $n=4$, deux isomères tout à fait proches en énergie sont en compétition (figure 3.13). Dans le premier isomère (4a), l'atome alcalin est lié à deux atomes de silicium sur le rhomboèdre de Si_4 , tandis que dans l'isomère (4b) il se met sur quatre atomes de silicium, ce qui déforme légèrement la structure de Si_4 . La différence d'énergie entre les deux isomères, (4a) et (4b), est de 0.02eV quand l'agrégat contient des atomes Li et K, tandis que pour Na, la structure (4b) est plus stable que la structure (4a) avec 0.04 eV ; toutefois ces différences d'énergie entre isomères sont faibles.

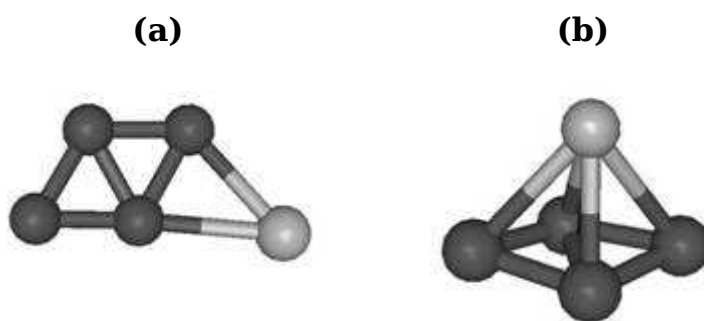


Figure 3.14. Isomères les plus stables pour Si_4M [17]

Pour vérifier l'ordre relatif en énergie pour les isomères proches, nous avons effectué des calculs sans optimisation de géométrie avec la théorie « coupled-cluster », utilisant la version impliquant des substitutions simples et doubles et tenant compte de l'effet des substitutions triples (CCSD(T)). Nous avons utilisé la base 6-31+G(d).

Pour Si_4Na et Si_4K , l'ordre relatif des isomères et les énergies relatives entre les deux isomères calculés au niveau CCSD(T) est semblable à celui trouvé au niveau B3LYP. Au contraire, pour Si_4Li , l'ordre est changé, l'isomère noté (4a) au niveau B3LYP étant trouvé 0.042 eV au-dessus de l'isomère noté (4b) au niveau B3LYP. Dans tous les cas, indépendamment de la méthode utilisée, B3LYP ou CCSD(T), les deux isomères sont très proches en énergie et il semble difficile de conclure définitivement sur l'ordre relatif.

Dans les agrégats Si_5Li et Si_5K , l'atome d'alcalin est lié à 2 ou 3 atomes de silicium tandis que, dans Si_5Na , l'atome de sodium est lié à 2 atomes de silicium. La structure dans laquelle l'atome d'alcalin est lié à 3 atomes de silicium n'est pas un « vrai » minimum pour Si_5Na et les structures dans lesquelles l'alcalin est lié à plus de 2 atomes de silicium ne sont pas des « vrais » minima pour les cas de Si_5Li et Si_5K .

Il faut noter que nous avons aussi fait des calculs CCSD(T), sans optimisation de géométrie, pour d'autres tailles ainsi que pour des cations.

- Pour Si_3Li (figure 3.1) nous avons constaté que la structure (3a) est plus basse que (3b) de 0.538 eV, en parfait accord avec la valeur 0.541eV obtenue par les calculs B3LYP. Au contraire, pour Si_4Li , l'ordre est changé, l'isomère (a) étant trouvé 0.042 eV au-dessus de l'isomère (b).
- Pour le cas de Si_nLi^+ , les calculs CCSD (T)/6-31+G(d) pour $n = 3$ et 4 donnent la structure (3a) plus stable que la structure (3b) de 0.205 eV et la structure (4a) plus basse en énergie que la structure (4b) de 0.929 eV. Ces résultats sont en très bon

accord avec les valeurs 0.220 et 1.034 eV pour $n = 3$ et 4 respectivement, trouvées au niveau B3LYP.

- Pour le cas Si_2K , l'isomère (2b) est plus haut en énergie que l'isomère (2a) de 0.364 eV, l'isomère (3b) de Si_3K est au-dessus de l'isomère (3a) de 0.818 eV, tandis que pour Si_4K , la différence d'énergie entre (4b) et (4a) est de 0.016 eV. Tous ces résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus au niveau B3LYP, qui sont respectivement de 0.255 eV, 0.723 et 0.027 eV.
- Les cations des agrégats Si_nK présentent le même ordre en énergie au niveau CCSD(T) et B3LYP pour $n=2, 3$ et 4. La structure (2a) a été trouvée plus stable que la structure (2b) de 0.146 eV. La structure (3a) a été trouvée plus stable que la structure (3b) par 0.193 eV, tandis que la structure (4a) a été trouvée plus stable que la structure (4b) par 0.021 eV. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs trouvées au niveau B3LYP pour $n = 2, 3$ et 4, à savoir : 0.215 eV, 0.182 eV et 0.003 eV respectivement.

Bibliographie

- [1]. Allouche A. R., Gabedit is a free graphical user interface for computational chemistry packages. It is available from <http://gabedit.sourceforge.net>.
- [2]. Becke, A. D.; *Phys. Rev. A*; 1988; **38**; 3098.
- [3]. Perdew, J. P.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B*; 1992; **45**; 13244.
- [4]. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*; 1993; **98**; 5648.
- [5]. Huber, K. P.; Herzberg, G.; "Constants of Diatomic Molecules (data prepared by Gallagher, J. W.; Johnson, R. D., III.)." 2005; In NIST Chemistry WebBook; Linstrom, P. J., Mallard, W. G., Eds.; NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD; 20899.
- [6]. Kishi, R.; Iwata, S.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *J. Chem. Phys.*; 1997; **107**; 3056.
- [7]. Radzig, A. A.; Smirnov, B. M.; "References Data on Atoms, Molecules and Ions," Springer-Verlag; 1985.
- [8]. Winstead, C. B.; Paukstis, S. J.; Walters, J. L.; Gole, J. L.; *J. Chem. Phys.*; 1995; **102**; 1877.
- [9]. McGeoch, M. W.; Schlier, R. E.; *Chem. Phys. Lett.*; 1983; **99**; 347.
- [10]. Frisch, M. J. T., G.W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; ; Challacombe, M. G., P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; et Wong, M. W. A., J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; "Gaussian 98".
- [11]. Pople, J. A.; Head Gordon, M.; Raghavachari, K.; *J. Chem. Phys.*; 1987; **87**; 5968.
- [12]. Boldyrev, A. I.; Simons, J.; Schleyer, P. V. R.; *J. Chem. Phys.*; 1993; **99**; 8793.
- [13]. Boldyrev, A. I.; Simons, J.; *J. Phys. Chem.*; 1993; **97**; 1526.
- [14]. Sporea, C.; Rabilloud, F.; Allouche, A. R.; Aubert-Frécon, M.; *J. Phys. Chem. A*; 2006; **110**; 1046.

-
- [15]. Sporea, C.; Rabilloud, F.; Cosson, X.; Allouche, A. R.; Aubert-Frécon, M.; *J. Phys. Chem. A*; 2006; **110**; 6032.
- [16]. Rabilloud, F.; Sporea, C.; *J. Comp. Meth. Sci. Eng.*; in press.
- [17]. Sporea, C.; Rabilloud, F.; Aubert-Frecon, M.; *J. Mol Struc.- THEOCHEM*; 2007; **802**; 85.

Chapitre IV

Propriétés électroniques et énergétiques des agrégats Si_nM_p

Ce chapitre est consacré à l'étude systématique des propriétés électroniques et énergétiques des petits agrégats de silicium dopés avec des métaux alcalins dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous calculons les potentiels d'ionisation et les énergies de liaison en fonction de la taille et de la géométrie des agrégats. Nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales lorsqu'elles existent.

4.1. Transfert de charge

Pour une bonne compréhension des interactions entre les atomes de silicium et les atomes d'alcalins nous avons effectué une analyse de population (NPA), pour tous les systèmes Si_nM_p . Dans le tableau 4.1, nous montrons l'évolution de la charge q_{NPA} avec le nombre d'atomes de silicium n , pour chaque atome d'alcalin dans les structures Si_nM_p . On observe que la charge est presque égale à un et qu'elle augmente de façon monotone avec n ; pour SiM la charge est de 0.7-0.8 u.a. arrivant à 0.85-0.93 pour Si_6M .

	n	Li	Na	K
Si_nM	1	0.78	0.72	0.80
	2	0.79	0.76	0.84
	3	0.84	0.84	0.91
	4	0.81	0.82	0.93
	5	0.86	0.85	0.92
	6	0.87	0.89	0.95
Si_nM_2	1	0.77 ; 0.74	0.74 ; 0.74	0.68 ; 0.68
	2	0.74 ; 0.74	0.70 ; 0.70	0.80 ; 0.80
	3	0.85 ; 0.85	0.82 ; 0.82	0.87 ; 0.87
	4	0.86 ; 0.86	0.83 ; 0.83	0.91 ; 0.91
	5	0.86 ; 0.86	0.86 ; 0.86	0.92 ; 0.92
	6	0.86 ; 0.89	0.89 ; 0.89	0.93 ; 0.93

Tableau 4.1. : Charges NPA pour l'atome alcalin dans les agrégats Si_nM_p

La charge est plus grande pour les agrégats Si_nK que pour les agrégats Si_nLi et Si_nNa , ce qui est en accord avec le fait que le potentiel d'ionisation de l'atome de potassium (4.341eV) est inférieur à ceux des atomes Li (5.392 eV) et Na (5.139eV). Pour tous les agrégats examinés ici ($n \leq 6$), l'électron de valence de l'atome d'alcalin (2s pour Li, 3s pour Na et 4s pour K) est transféré à la LUMO de Si_n et la structure électronique des agrégats Si_nM est approximativement similaire à $\text{Si}_n^- + \text{M}^+$, c'est en parfait accord avec le fait que la structure de Si_n dans les agrégats de Si_nM est semblable à celle de Si_n^- pur [1, 2]. Sur la figure 4.1., nous montrons l'évolution des charges q_{NPA} pour les atomes d'alcalin en fonction de n .

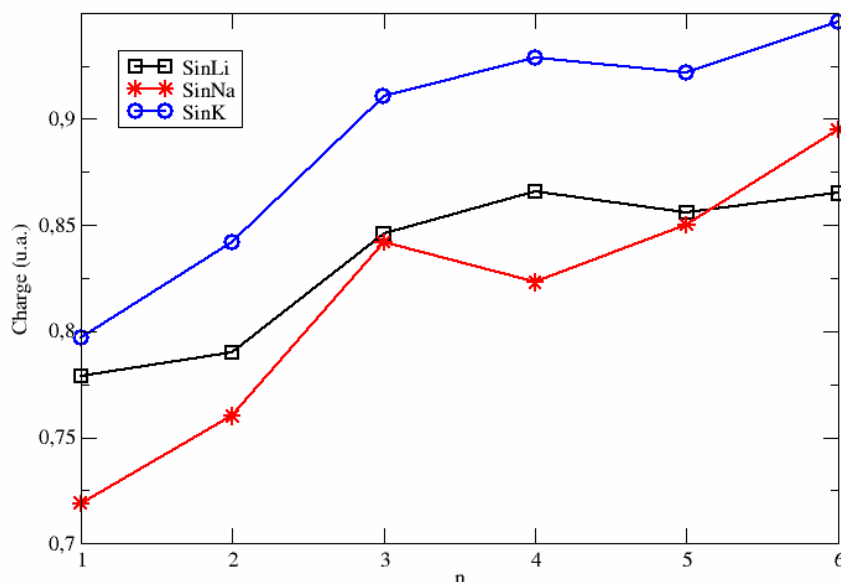


Figure 4.1. Variation de charge (u.a.) sur l'alcalin M en fonction de n , pour les agrégats de type Si_nM

Sur la figure 4.2, nous montrons la charge sur chaque atome d'alcalin et aussi sur les atomes de silicium. La charge transférée de l'alcalin vers les atomes de silicium est localisée sur les atomes les plus proches de l'alcalin.

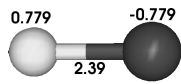
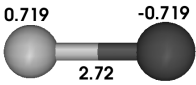
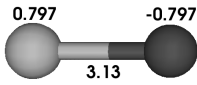
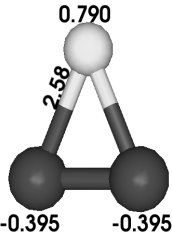
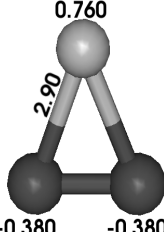
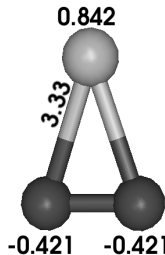
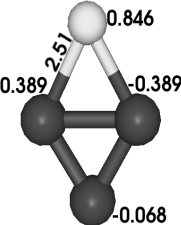
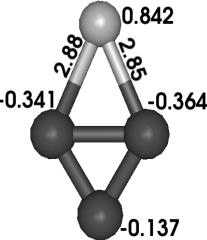
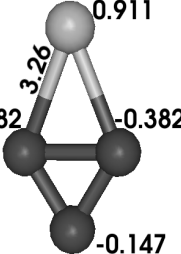
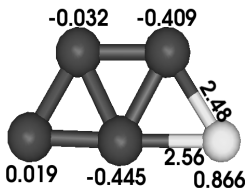
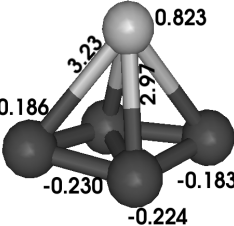
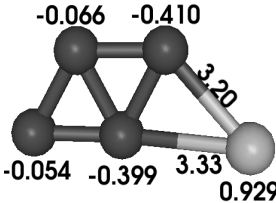
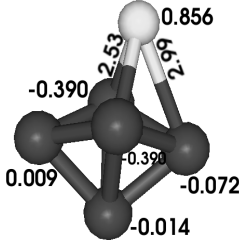
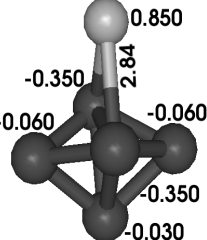
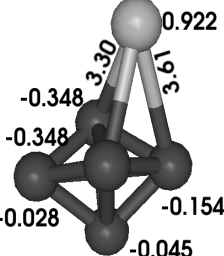
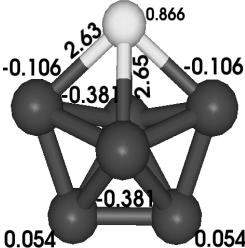
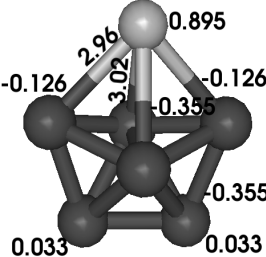
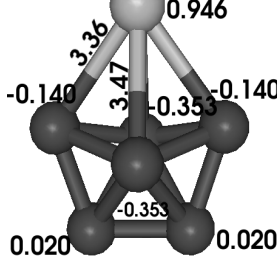
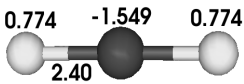
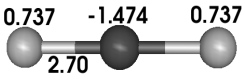
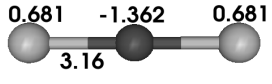
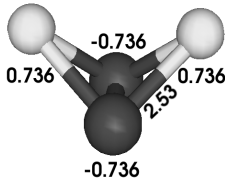
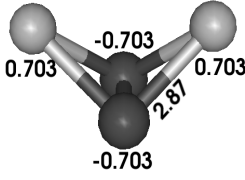
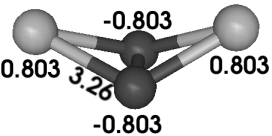
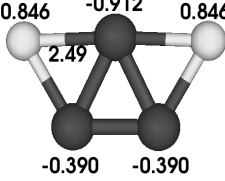
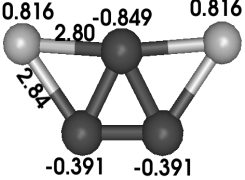
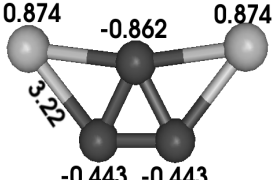
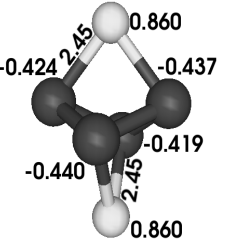
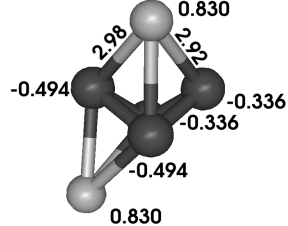
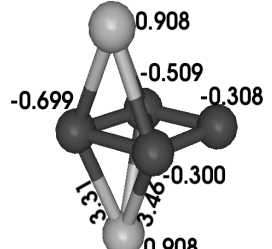
Si_nLi	Si_nNa	Si_nK
$C_{\infty v}$ 	$C_{\infty v}$ 	$C_{\infty v}$ 
C_{2v} 	C_{2v} 	C_{2v} 
C_{2v} 	C_{2v} 	C_{2v} 
C_s 	C_{2v} 	C_s 
C_s 	C_{2v} 	C_s 
C_{2v} 	C_{2v} 	C_{2v} 

Figure 4.2. Charges atomiques pour les isomères les plus stables d'agrégats neutres de Si_nLi , Si_nNa et Si_nK

Pour les agrégats Si_nM_2 , la charge sur chaque alcalin est également proche de 1 (tableau 4.1), chaque alcalin donne un électron et la structure électronique correspond approximativement à $\text{Si}_n^{2-} + 2 \text{M}^+$. Les deux atomes d'alcalin se localisent sur des sites éloignés l'un de l'autre, ce qui a pour effet de réduire la répulsion entre leurs charges positives.

L'analyse de population indique une charge q_{NPA} dans l'intervalle 0.7-0.9 u.a. sur chaque atome de Li et Na, tandis que sur K la charge est de 0.80-0.94 u.a. (sauf pour SiK_2 pour lequel la charge de q_{NPA} est 0.64 pour les deux atomes de potassium). La charge sur l'alcalin est en général plus grande dans le cas du potassium que pour le sodium et le lithium parce que le potentiel d'ionisation du potassium est plus petit.

Si_nLi_2	Si_nNa_2	Si_nK_2
$D_{\infty h}$ 	$D_{\infty h}$ 	$D_{\infty h}$ 
C_{2v} 	C_{2v} 	C_{2v} 
C_s 	C_s 	C_s 
C_s 	C_1 	C_s 

Si_nLi_2	Si_nNa_2	Si_nK_2
C_1	C_1	C_1
C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}

Figure 4.3. Charges atomiques pour les isomères les plus stables d'agrégats neutres de Si_nLi_2 , Si_nNa_2 et Si_nK_2

Alors que les atomes de silicium sont liés par des interactions de type covalent, les alcalins sont liés entre eux par des interactions métalliques. La stabilité de ces agrégats mixtes selon le mélange silicium-alcalin considéré n'est en fait gouvernée ni par des liaisons covalentes lorsque les atomes de silicium sont en excès ni par des interactions métalliques lorsque les atomes d'alcalin sont en excès (cas SiM_2). La liaison est basée sur un transfert de charge alcalin $\rightarrow \text{Si}_n$, avec un bloc Si_n tenu par de liaisons covalentes.

4.2. Potentiel d'ionisation vertical et adiabatique

Nous discutons maintenant des potentiels d'ionisation. Nous avons obtenu des résultats tant pour le potentiel d'ionisation vertical, noté PI_v , que le potentiel d'ionisation adiabatique, noté PI_a . Le potentiel d'ionisation est par définition l'énergie à fournir au système afin de lui extraire un électron. On définit ainsi le potentiel d'ionisation vertical (PI_v) comme la différence d'énergie entre la molécule neutre et celle de l'ion évaluée avec la géométrie du neutre. Le potentiel d'ionisation adiabatique (PI_a) est la différence d'énergie entre la molécule neutre optimisée et celle de l'ion également optimisée. Nous avons fait des calculs pour ces grandeurs pour tous les agrégats Si_nM_p , $n=1-6$, $p=1-2$, $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

Dans le tableau 4.2 les potentiels d'ionisation calculés au cours de notre travail sont présentés comparativement aux calculs précédents [1, 3] disponibles seulement pour Si_nNa et aux quelques valeurs expérimentales [1]. Kaya et al. [1] ont calculé PI_v pour les agrégats de

Si_nNa , au niveau MP2, tandis que Landman et al [3] ont calculé PI_v et PI_a en utilisant la méthode de la densité de spin locale (LSD). Nos valeurs pour PI_v sont plus grandes que celles obtenues par Kaya et al. de 3 à 10 % et nos valeurs calculées pour PI_a sont plus petites que celles obtenues par Landman et al. de 3 à 8 %. Les potentiels d'ionisation pour les agrégats de silicium dopés avec un alcalin sont significativement plus bas que ceux pour les agrégats de silicium pur, (voir tableaux 4.2-4) [4]. Ceci s'explique du fait que la HOMO de Si_nM est similaire à la LUMO de Si_n , ce qui induit une diminution du potentiel d'ionisation.

4.2.1. Si_nNa_p

Les résultats obtenus au niveau B3LYP/6-31+G(d) sont présentés dans le tableau 4.2. Toutes les valeurs du potentiel d'ionisation sont exprimées en eV. Sur la figure 4.4, nous présentons l'évolution du potentiel vertical et adiabatique pour les agrégats dopés avec du sodium en fonction de n , nombre d'atomes de silicium.

Agrégat	$\text{PI}_a(\text{B3LYP})^a$	$\text{PI}_v(\text{B3LYP})^a$	$\text{PI}_v(\text{MP2})^b$	$\text{PI}_a(\text{PLSD})^c$	$\text{PI}_v(\text{PLSD})^c$	PI_{exp}^b	$\text{PI}_v(\text{Si}_n)^d$
SiNa	6.07	6.21		6.28	6.36	5.97-6.42	
Si_2Na	6.44	6.71	6.50	6.94	7.07	>6.42	7.03
Si_3Na	6.32	7.07	6.38	6.79	6.97	>6.42	8.05
Si_4Na	5.81	6.41	6.11	6.11	6.22	5.91-6.42	7.87
Si_5Na	6.41	7.07	6.68	6.61	7.38	>6.42	7.54
Si_6Na	5.82	6.49	6.00	6.06	6.22	5.99-6.42	7.65
SiNa_2	4.96	4.98					
Si_2Na_2	5.59	5.69				5.60±0.02	
Si_3Na_2	5.61	5.87				5.51±0.07	
Si_4Na_2	5.39	6.04				5.42±0.02	
Si_5Na_2	5.86	6.31				5.85±0.06	
Si_6Na_2	5.31	5.68				5.37±0.02	

Tableau.4.2. Potentiels d'ionisation pour Si_nNa et Si_nNa_2 en eV

^a notre travail ;

^b référence [1] ;

^c référence [3] ;

^d référence [4].

Pour Si_nNa , l'évolution des PI_v en fonction de n présente un minimum local pour $n=4$ et deux maxima locaux pour $n=3$ et 5 . Cette évolution a la même allure que celle de l'affinité électronique de Si_n [5] avec un minimum pour $n = 4$ et un maximum pour $n = 5$. Les valeurs expérimentales d'électroaffinité sont données par Smalley et al. [5] et sont de 2.0 eV (Si_3^-), 1.8 eV (Si_4^-), 2.5 eV (Si_5^-) et 1.8 (Si_6^-). Kaya et al. [1] avaient déjà remarqué ce parallèle et il peut être facilement compris car la HOMO de Si_nNa est la LUMO de Si_n . Ceci explique aussi le fait que les PI pour les agrégats Si_nNa sont significativement plus bas ($\sim 1\text{-}2$ eV) que celui des Si_n [3].

Sur la figure 4.4, nous comparons aussi nos résultats à l'expérience. Les lignes pointillées verticales représentent les données expérimentales avec leurs incertitudes. Un bon accord est trouvé puisque nos valeurs calculées sont dans cette barre d'erreur.

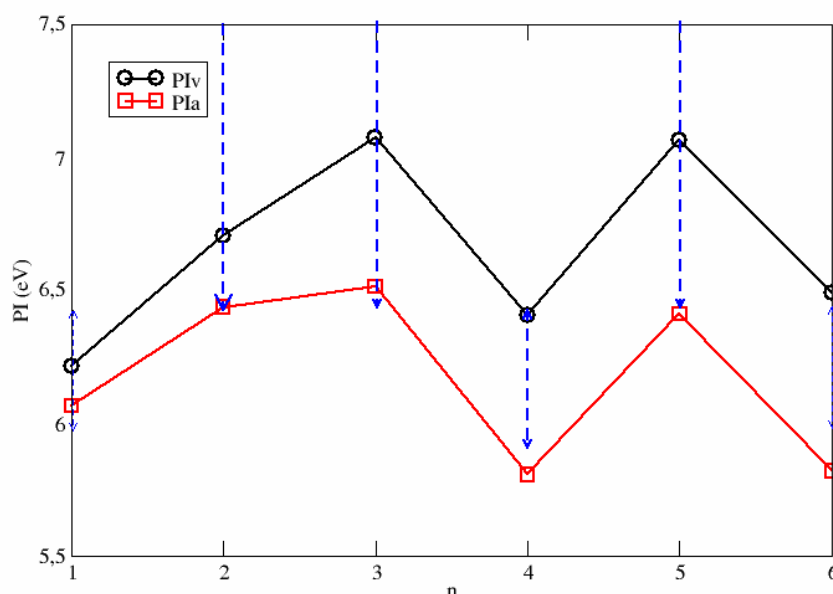


Figure 4.4. Potentiels d'ionisation vertical et adiabatique de Si_nNa comparés à l'expérience.

Les potentiels d'ionisation pour les agrégats Si_nNa_2 sont présentés sur la figure 4.5. L'évolution de PI_v en fonction de n a un maximum pour $n=5$ comme pour Si_nNa et le potentiel d'ionisation adiabatique est similaire à celui de Si_nNa . On explique ceci par le fait que la HOMO de Si_nNa_2 est semblable à celle de Si_nNa , ce qui explique aussi le parallèle avec l'affinité électronique de Si_n . Les PI_v pour Si_nNa_2 sont inférieurs d'approximativement 0.5 eV à ceux de Si_nNa . Un bon accord avec les données expérimentales est obtenu [1]. Nos calculs

montrent que dans l'expérience, le processus d'ionisation est adiabatique. Nous ne connaissons aucune valeur théorique précédente.

On remarque pour Si_6Na_2 , pour lequel les deux premiers isomères ont été trouvés comme dégénérés, que le PI_v calculé pour les isomères (6a) et (6b) est respectivement de 5.68 et 6.15 eV.

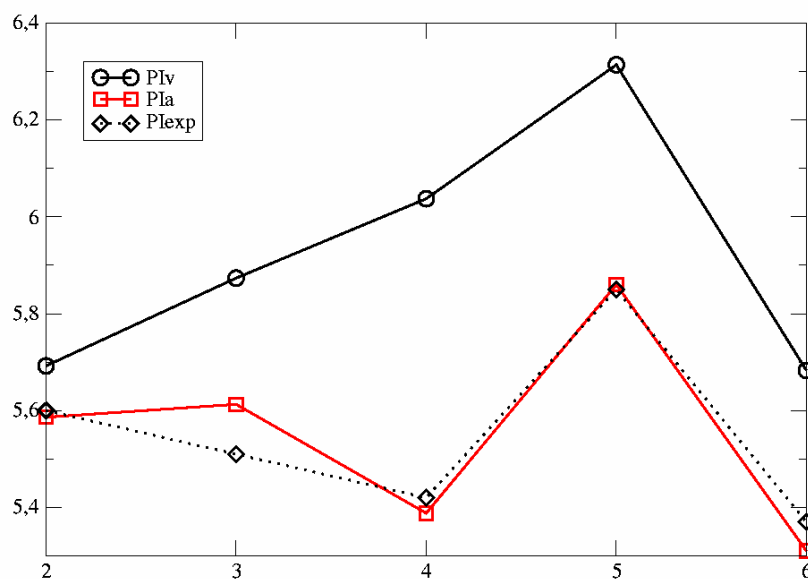


Figure 4.5. Potentiels d'ionisation vertical et adiabatique de Si_nNa_2 comparés aux valeurs expérimentales [1]

4.2.2. Si_nLi_p

Nous discutons maintenant des potentiels d'ionisation pour les agrégats Si_nLi_p . Dans le tableau 4.3 nous présentons les valeurs calculées pour ceux-ci.

Cluster	PI_v (eV)	PI_a (eV)
SiLi	6.46	6.44
Si_2Li	7.03	6.72
Si_3Li	7.55	7.55
Si_4Li	6.23	6.23
Si_5Li	7.43	7.43
Si_6Li	6.93	6.93
SiLi_2	5.37	5.27
Si_2Li_2	7.46	7.26

Cluster	PI_v (eV)	PI_a (eV)
Si_3Li_2	6.84	6.29
Si_4Li_2	6.79	5.58
Si_5Li_2	6.82	6.37
Si_6Li_2	6.44	6.04

Tableau 4.3 Valeurs calculées du potentiel d'ionisation de Si_nLi_p

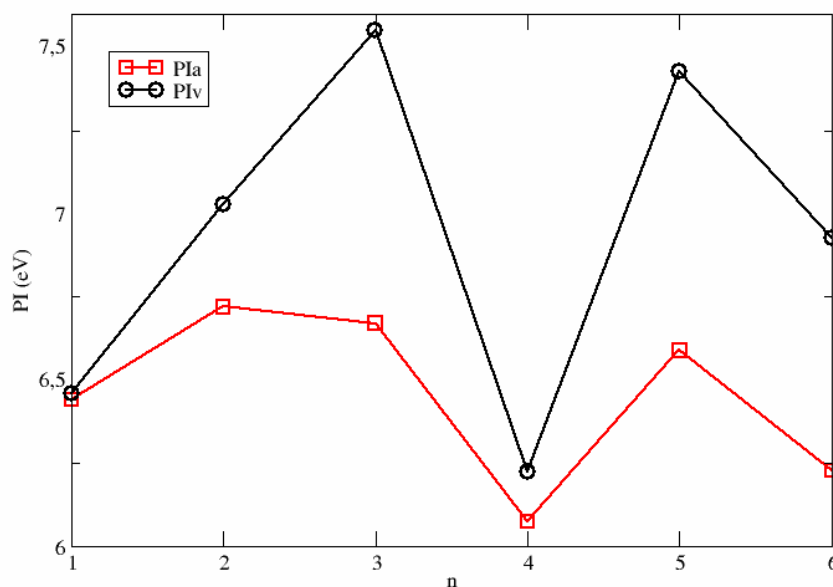


Figure 4.6. Potentiel d'ionisation pour Si_nLi

Pour Si_nLi , nous constatons la même évolution de PI_v en fonction de n que pour Si_nNa , avec un minimum local pour $n=4$ et deux maxima locaux pour $n=3$ et 5 ; ceci peut se comprendre du fait que la structure des isomères (a) est similaire pour ces deux types d'agrégats. La même similitude avec l'affinité électronique des Si_n est aussi mise en évidence. Là encore, comme avec Na, le PI pour les agrégats de silicium dopés avec du lithium est significativement plus bas (1-1.5 eV) que celui de Si_n [3].

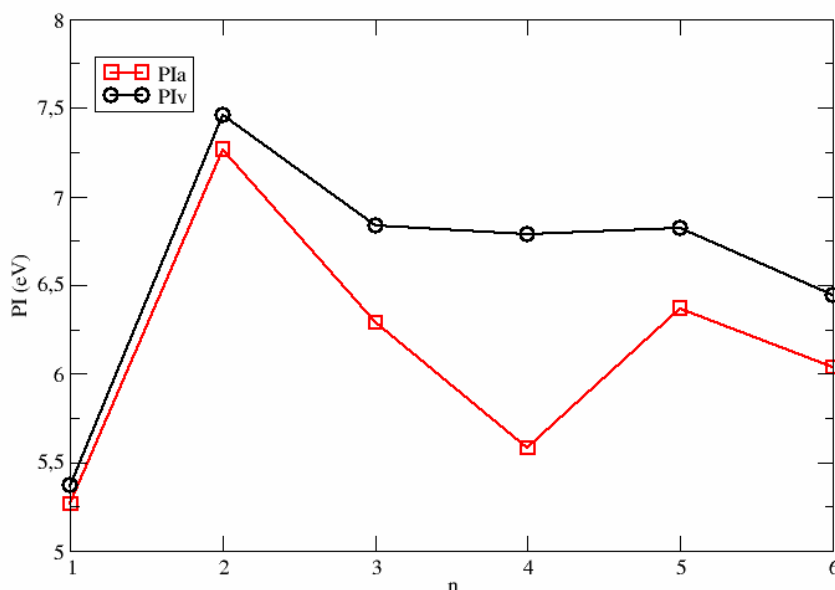


Figure 4.7. Potentiel d'ionisation pour Si_nLi_2

Pour les deux types d'agrégats, Si_nM et Si_nM_2 , le potentiel d'ionisation pour les agrégats dopés avec du lithium est plus grand que pour ceux dopés avec du sodium d'environ 0.5 eV.

4.2.3. Si_nK_p

Nous pouvons comparer les résultats précédents pour Si_nLi_p et Si_nNa_p avec ceux obtenus pour les agrégats Si_nK et Si_nK_2 . Les valeurs de PI_v pour les agrégats de Si_nK varient dans le domaine de 5.55-6.78 eV, comme on le voit dans le tableau 4.4 tandis que pour Si_nLi les valeurs sont comprises entre 6.23-7.55 eV et pour Si_nNa entre 6.21-7.07 eV (figure 4.9). L'évolution du potentiel d'ionisation adiabatique est similaire pour les trois types d'agrégats avec des valeurs situées dans les domaines : 5.40-6.08 pour Si_nK , 6.44-7.55 pour Si_nLi et 5.82-6.44 eV pour Si_nNa (figure 4.8). Les PI des agrégats de silicium dopés avec des atomes de potassium est significativement plus bas (2-3 eV) que ceux des Si_n parents [4] (donnés dans le tableau 4.3) comme pour Si_nNa et Si_nLi .

Cluster	PI _v (eV)	PI _a (eV)
SiK	5.65	5.49
Si ₂ K	6.25	6.08
Si ₃ K	6.53	5.93
Si ₄ K	5.55	5.40
Si ₅ K	6.78	5.83
Si ₆ K	6.11	5.50
SiK ₂	3.99	3.99
Si ₂ K ₂	4.92	4.79
Si ₃ K ₂	4.95	4.79
Si ₄ K ₂	4.83	4.20
Si ₅ K ₂	5.69	5.23
Si ₆ K ₂	5.01	4.74

Tableau 4.4 Potentiel d'ionisation vertical et adiabatique des Si_nK_p

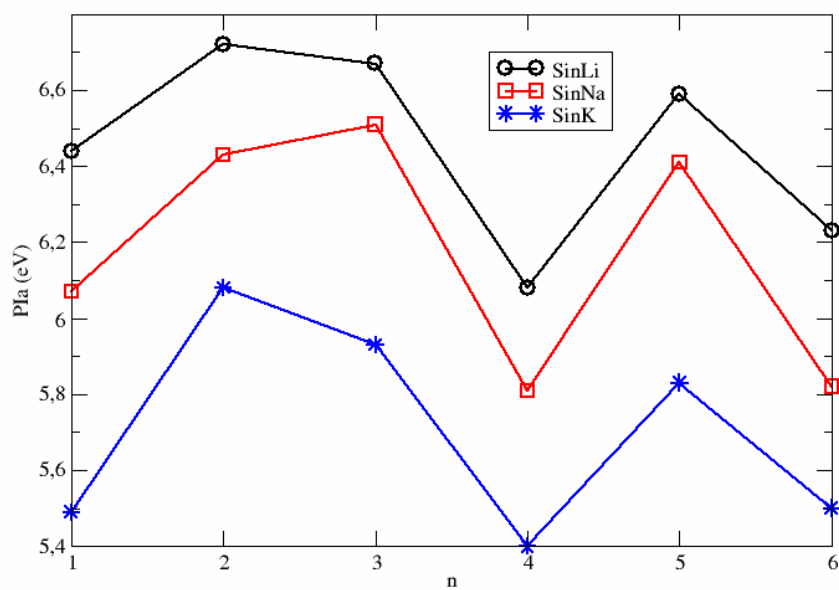


Figure 4.8. Comparaison des potentiels d'ionisation adiabatiques pour les agrégats Si_nM

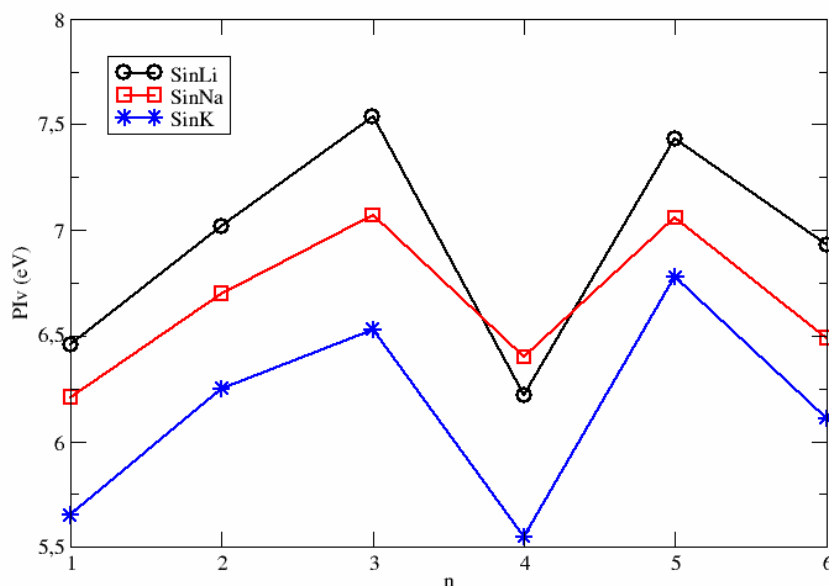


Figure 4.9. Comparaison des potentiels d'ionisation verticaux pour les agrégats Si_nM

Pour Si_nK_2 , nous avons remarqué la même évolution avec n que pour Si_nNa_2 et Si_nLi_2 . Les PI des agrégats dopés avec le potassium sont inférieurs à ceux des agrégats dopés avec le sodium de ~ 1 eV et à ceux des agrégats dopés avec le lithium de ~ 1.5 -2 eV, respectant la tendance observée pour les PI des atomes alcalins qui sont respectivement de 5.392 eV, 5.139 eV et 4.341 eV pour Li, Na et K.

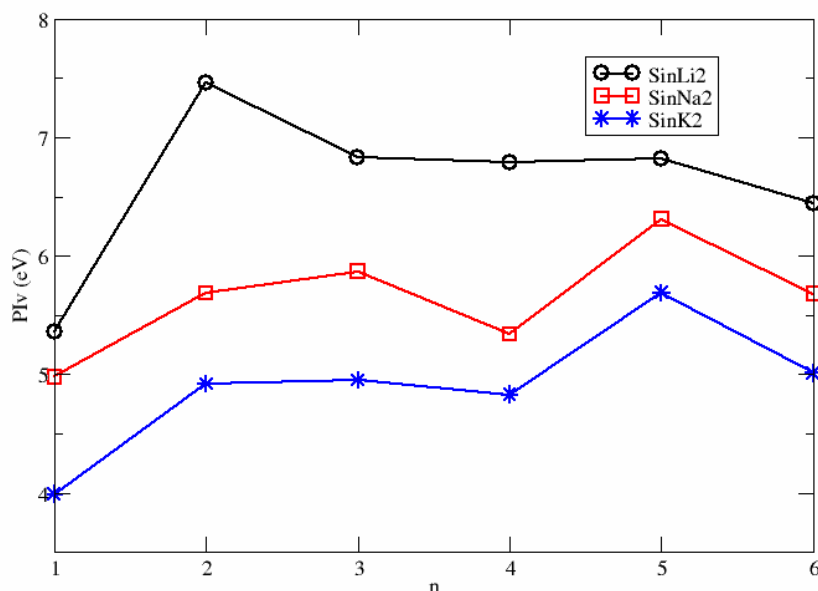


Figure 4.10. Comparaison des potentiels d'ionisation verticaux pour les agrégats Si_nM_2

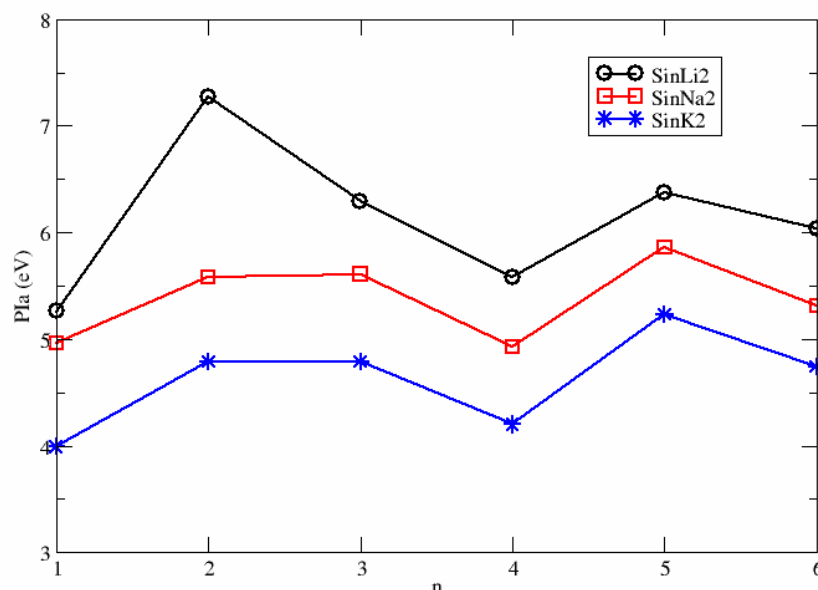


Figure 4.11. Comparaison des potentiels d'ionisation adiabatiques pour les agrégats Si_nM_2 [6]

4.3. Energie de liaison

L'énergie de liaison entre atomes alcalins et agrégats Si_n pour l'espèce neutre peut être calculée par la formule : $E_{\text{liaison}} = - [E(\text{Si}_n\text{M}_p) - E(\text{Si}_n) - p E(\text{M})]$. Nous avons calculé cette énergie pour l'isomère le plus stable de chaque taille.

Pour les agrégats Si_nNa (figure 4.12), nos valeurs sont en bon accord avec les valeurs publiées par Kaya et al [4] utilisant des calculs de type MP2 et avec les valeurs calculées dans l'approximation LSD par Landman et al. [3]. E_{liaison} oscille en fonction de n , ayant aussi un minimum local pour $n = 4$ et des maxima locaux pour $n = 2$ et 5 . Il y a un certain parallèle entre E_{liaison} et l'affinité électronique de Si_n [5]. Il y a un transfert de charge électronique de Na vers Si_n . L'énergie de liaison de deux atomes Na est approximativement égale à deux fois l'énergie de liaison d'un atome Na.

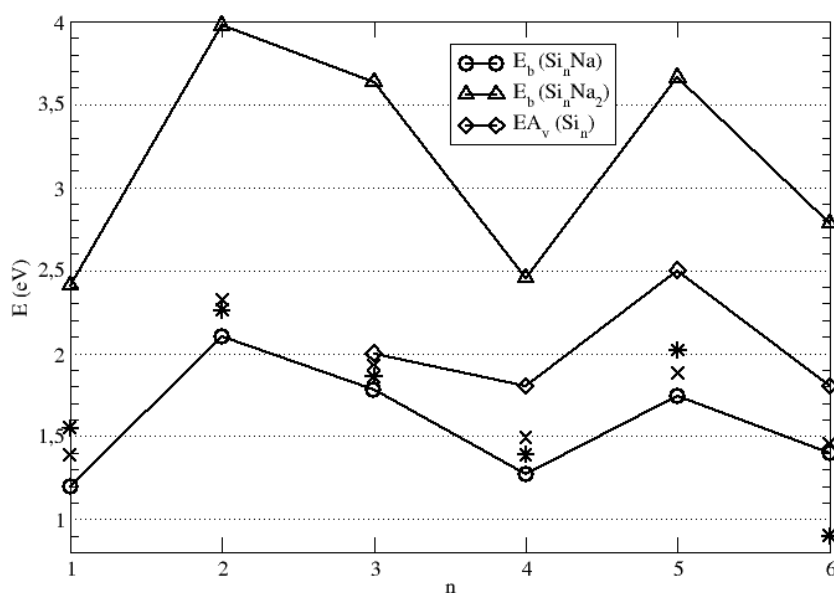


Figure 4.12. Energies de liaison de Si_nNa et électroaffinités de Si_n [5]. Les énergies de liaison calculées pour Si_nNa par Kaya et al. [1] (*) et Landman et al.[3] (x) sont également données. [7]

Les résultats concernant l'énergie de liaison pour les agrégats Si_nLi_p sont en concordance avec les valeurs [7] obtenues pour Si_nNa . Nos calculs montrent que l'énergie de liaison de l'alcalin est plus grande pour Si_nLi_p que pour Si_nNa_p d'une quantité de $\sim 0.5\text{-}2.0$ eV. Comme pour les agrégats contenant du Na, l'énergie de liaison pour des agrégats contenant deux atomes de lithium est double face à ceux qui contiennent un seul atome d'alcalin (figure 4.13).

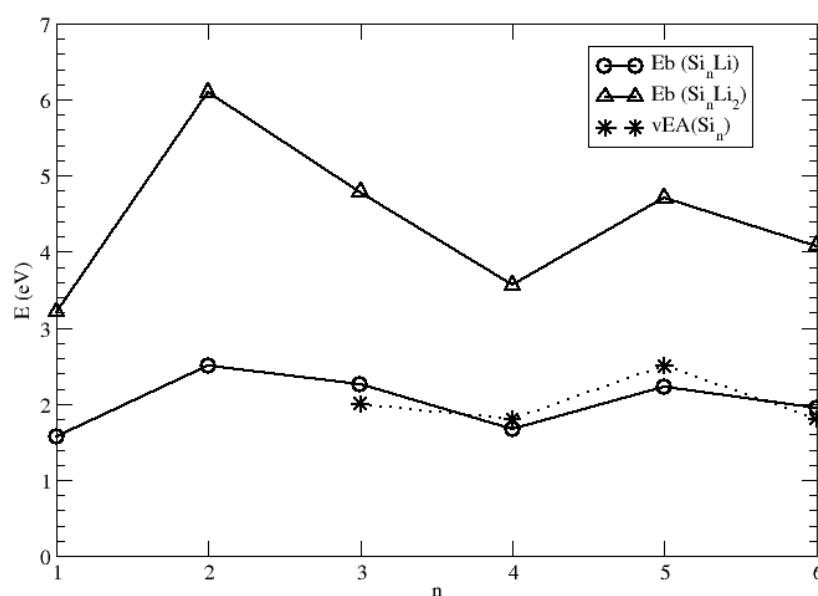


Figure 4.13. Energies de liaison de Li dans Si_nLi [8]

Sur la figure 4.14, nous montrons l'évolution de E_{liaison} en fonction du nombre d'atomes de silicium pour Si_nK comparé à celle des agrégats Si_nLi [8] et Si_nNa [7]. L'énergie de liaison oscille de la même façon pour les trois types d'agrégats en fonction de n , montrant des maxima locaux pour $n = 2$ et 5 et un minimum pour $n=4$. L'énergie de liaison de deux atomes K est approximativement égale à deux fois l'énergie de liaison d'un atome K.

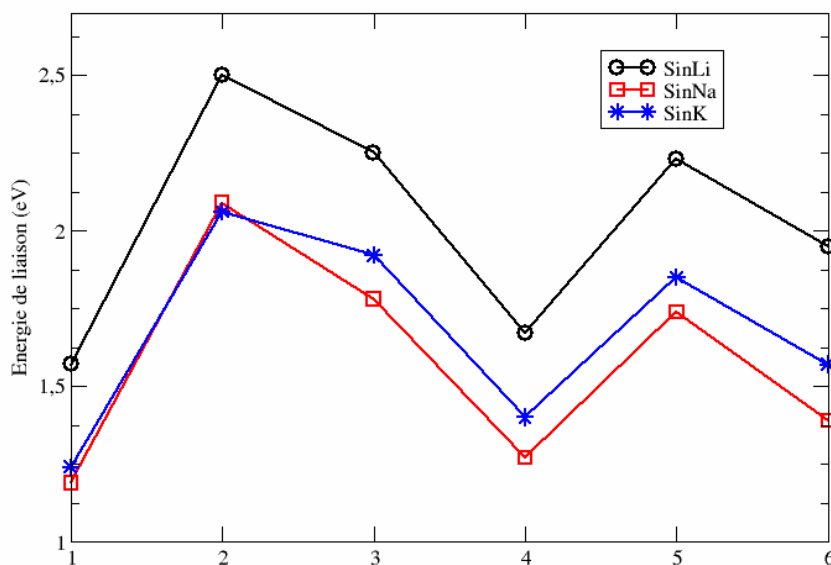


Figure 4.14. Energies de liaison de M dans les Si_nM [6]

Nos calculs montrent que l'énergie de liaison de l'alcalin est très similaire pour Si_nK et pour Si_nNa et elle est plus haute pour Si_nLi de ~ 0.4 eV. Nous pouvons expliquer ceci du fait que la distance alcalin- Si_n est beaucoup plus courte pour le lithium que pour les autres alcalins (parce que l'atome de lithium est plus petit) et ainsi l'interaction électrostatique entre Si_n^- et Li^+ est plus grande.

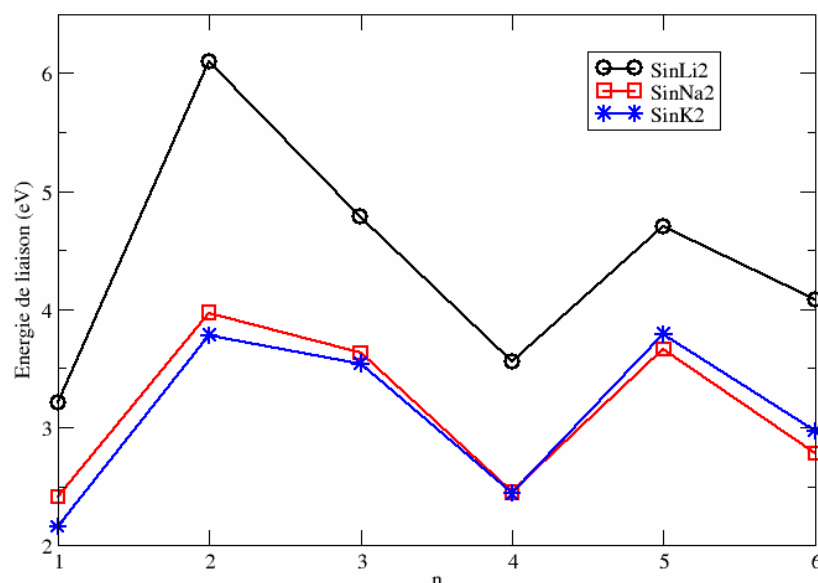


Figure 4.15. Energies de liaison de M dans Si_nM_2 [6]

4.4. Moment dipolaire

Les moments dipolaires sont des observables intéressantes puisqu'ils reflètent la distribution de charges à l'intérieur d'une molécule. Pour les agrégats de silicium dopés avec des métaux alcalins Si_nM_p , le transfert d'un électron de l'atome d'alcalin vers Si_n induit un dipôle μ . Pour les agrégats Si_nM , l'évolution de μ calculé en fonction de n est semblable pour les systèmes dopés avec Li, Na et K sauf pour Si_4Na du fait que la structure géométrique de l'isomère le plus stable Si_4Na n'est pas la même que pour Si_4Li et Si_4K . Pour les structures ayant un centre d'inversion le moment dipolaire s'annule comme par exemple pour Si_4Li_2 présenté sur la figure 4.16. Notons que le moment dipolaire est orienté du centre de masse du système des atomes de silicium vers l'atome d'alcalin (flèche bleue sur la figure 4.16).

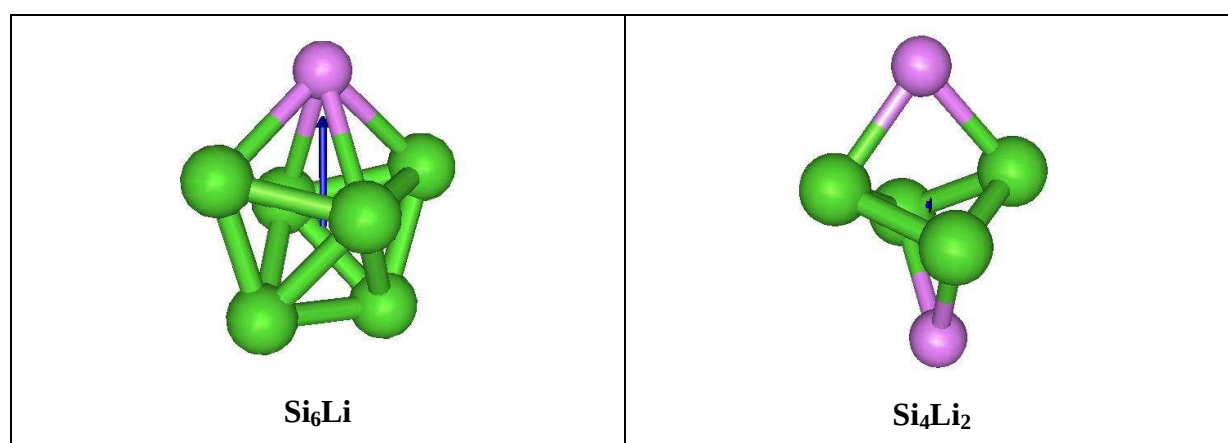


Figure 4.16. Orientation du moment dipolaire (représenté par la flèche bleue)

Nous avons calculé le moment dipolaire pour tous les isomères stables Si_nM_p et dans le tableau 4.5 nous montrons les résultats. Pour les agrégats Si_nLi , le dipôle a une valeur comprise entre 4.44-6.89 D, pour les Si_nNa les valeurs sont comprises dans un intervalle de 6.62-7.96 D et pour Si_nK , entre 9.62-12.60 D.

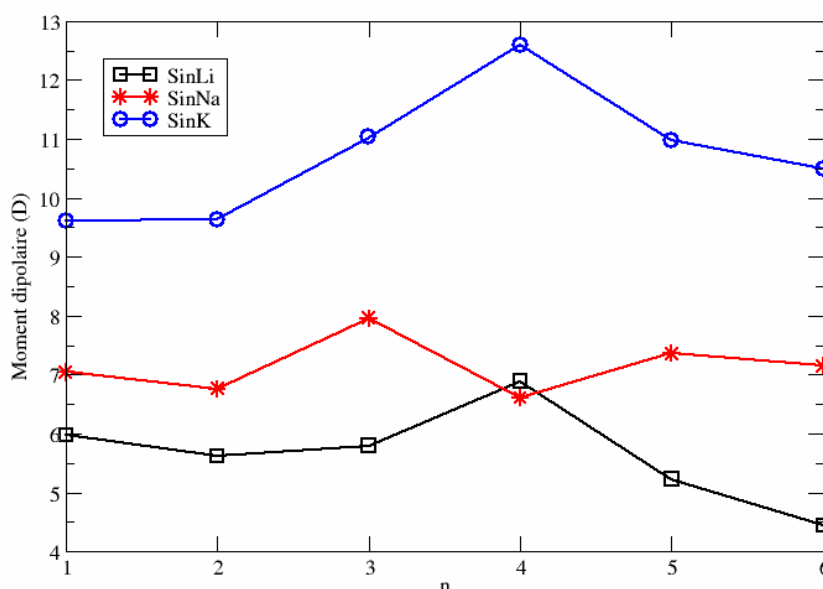


Figure 4.17 Moments dipolaires pour les Si_nM

Le moment dipolaire pour Si_nK est beaucoup plus grand que pour Si_nLi et Si_nNa . Ceci peut s'expliquer d'une part parce que la charge transférée est plus grande pour K et d'autre part parce que la distance entre le barycentre des charges positives et négatives est aussi plus grande pour K [9]. La valeur du dipôle varie avec la structure géométrique de l'agrégat. Pour les isomères de Si_nNa pour lesquels Na apparaît en queue (isomères (2b), (4c), (5b), (5d), (6 e)) (figure 3.1, Chapitre III) le dipôle est significativement plus grand que pour des structures où l'atome Na est lié à quatre atomes de silicium (isomères (4a), (6a)) (figure 3.1, Chapitre III). Sur la figure 4.17, on voit que pour les agrégats Si_nK et Si_nLi , le dipôle présente un maximum pour $n=4$ en raison d'une plus grande distance entre le barycentre des charges positives et négatives pour cette taille (figures 4.2 et 4.3). Nous avons estimé une valeur approximative du dipôle pour Si_3M en utilisant les charges q_{NPA} et les distances. Les valeurs de 8.9, 10.6 et 13.2D ont été obtenues respectivement pour Si_3Li , Si_3Na et Si_3K , et elles sont comparables avec les valeurs de 5.8, 8.0 et 11.0 D calculées au niveau B3LYP.

Pour les agrégats Si_nM_2 , le dipôle dépend de la position relative des deux atomes alcalins. Les structures avec un centre d'inversion ont un moment de dipôle nul. Quand la molécule est quasi-symétrique le dipôle a une valeur petite, mais différente de zéro.

Propriété Agrégat		M=Li		M=Na		M=K	
		μ (Debye)	$\alpha(\text{\AA}^3)$	μ (Debye)	$\alpha(\text{\AA}^3)$	μ (Debye)	$\alpha(\text{\AA}^3)$
SiM		5.98	11.19	7.04	14.93	9.62	19.51
Si ₂ M	2a	5.62	19.71	6.76	20.24	9.64	26.83
	2b	4.73	18.41	9.71	20.02	12.95	22.83
	2c	1.87	31.18	2.48	38.70	8.96	26.75
	2d					9.46	32.17
	2e					0.00	38.32
Si ₃ M	3a	5.80	18.83	7.96	20.84	11.03	22.00
	3b	4.40	21.01	6.34	22.60	9.69	24.12
	3c					9.48	24.89
	3d					8.20	50.19
Si ₄ M	4a	6.89	24.56	6.61	24.53	12.60	27.38
	4b	4.65	23.43	8.98	28.42	10.05	26.05
	4c	4.53	23.66	10.19	31.48		29.93
Si ₅ M	5a	5.23	26.82	7.36	28.63	10.97	28.52
	5b	9.74	28.69	7.03	28.42	10.84	29.66
	5c	3.54	25.94	11.13	31.48	10.47	28.28
	5d			12.23	33.22	9.75	
Si ₆ M	6a	4.44	30.08	7.15	31.18	10.50	32.21
	6b	7.34	31.58	9.56	34.05	13.37	34.99
	6c	7.14	31.61	9.80	33.42	11.75	33.25
	6d	5.97	30.37	8.62	31.98	13.32	34.24
	6e	11.05	33.04	10.52	39.66	11.89	33.16
	6f					10.50	32.21
	6g					11.48	35.24
	6h					13.22	35.06
SiM ₂	1a	0.00	23.38	0.00	36.20	0.00	27.33
	1b	5.44	26.49	5.08	34.42	5.71	59.73
	1c	10.15	31.49	7.87	41.03	10.95	67.79
Si ₂ M ₂	2a	6.09	20.65	7.14	26.54	6.70	45.51
	2b	0.00	20.69	8.53	31.21	1.34	43.27
	2c	8.41	23.80				
Si ₃ M ₂	3a	5.21	23.74	8.81	30.70	9.34	37.83
	3b	3.78	26.00	2.54	36.64	3.75	31.94
	3c	6.49	27.88	9.46	44.60	7.42	132.65
	3d			3.97	28.60	4.30	148.38
	3 ^e			7.78	60.09		
	3f			4.73	71.35		
Si ₄ M ₂	4a	0.00	26.35	0.00	39.41	3.59	35.94
	4b	2.35	27.39	4.95	38.87	2.53	34.44
	4c	10.18	35.89	9.92	44.80	11.01	70.21
	4d	0.00	27.29	5.42	0.00	7.54	58.87
Si ₅ M ₂	5a	4.31	29.79	6.09	33.86	8.55	36.73
	5b	5.98	29.91	8.29	33.89	11.36	36.99
	5c	1.06	31.30	5.51	36.51	8.43	39.70
	5d	5.16	32.35			6.44	68.72
	5e					8.53	50.74
Si ₆ M ₂	6a	2.38	33.95	2.221	37.59	2.38	40.33
	6b	6.74	34.62	8.915	40.11	12.91	43.08
	6c	3.67	36.37	4.80	36.93	0.35	41.91
	6d	0.00	33.90	0.14	38.42	0.20	65.84
	6e	5.94	34.40	0.00	42.54		
	6f	3.79	34.66	12.18	38.53		

Tableau 4.5. Moments dipolaires et polarisabilités des agrégats neutres Si_nM_p

Pour l'isomère (a) de chaque taille de Si_nNa_2 , les valeurs du dipôle sont comprises entre 2.22-8.81 D, plus petites que les valeurs pour Si_nK_2 et le moment dipolaire pour les agrégats contenant Li est plus bas que pour Si_nNa_2 et Si_nK_2 . De plus, pour une taille donnée, le dipôle pour divers isomères est plus grand pour les agrégats avec un seul alcalin que pour les agrégats ayant deux atomes d'alcalin. De nouveau, l'évolution de μ en fonction de n est semblable pour les systèmes dopés avec Li, Na et K puisque les isomères sont semblables.

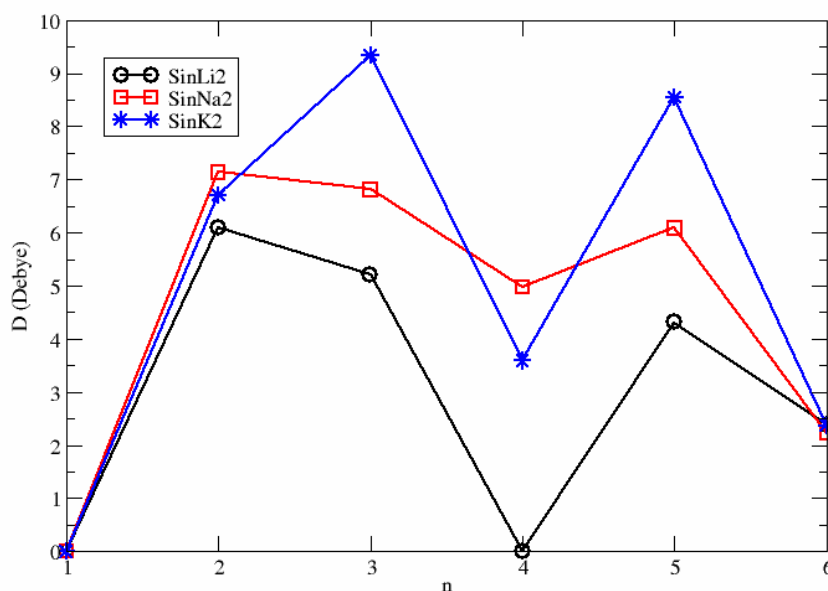


Figure 4.18. Dipôles des Si_nM_2 ($n=1-6$)

4.5. Polarisabilité dipolaire statique.

Une autre caractéristique calculée pour les agrégats Si_nM_p est la polarisabilité dipolaire statique évaluée comme la valeur moyenne $\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$. Les valeurs sont présentées dans le tableau 4.4. Elles augmentent avec la taille des agrégats (figures 4.19 et 4.20) et pour une taille donnée elles sont approximativement identiques pour les différents isomères.

Nous avons effectué des calculs de la polarisabilité pour les agrégats Si_4 et Si_5 neutres et chargés négativement, en gardant la géométrie de Si_n dans les agrégats Si_nNa ($n = 4, 5$). Nous avons trouvé les valeurs 20.30 et 27.41 $\text{\AA}^3$ pour Si_4 et Si_4^- respectivement et 24.23 et 30.48 $\text{\AA}^3$ pour Si_5 et Si_5^- respectivement. Les valeurs pour Si_n^- peuvent être comparées aux valeurs de α de Si_4Na et Si_5Na (respectivement 24.53 et 28.63 $\text{\AA}^3$). La polarisabilité pour les

agrégats de silicium dopés avec un atome d'alcalin est comprise entre celle de Si_n neutre et celle des anions Si_n^- .

Les calculs donnent aussi des valeurs significativement plus grandes pour les agrégats contenant deux atomes d'alcalin que pour les agrégats avec un seul alcalin (tableau 4.5).

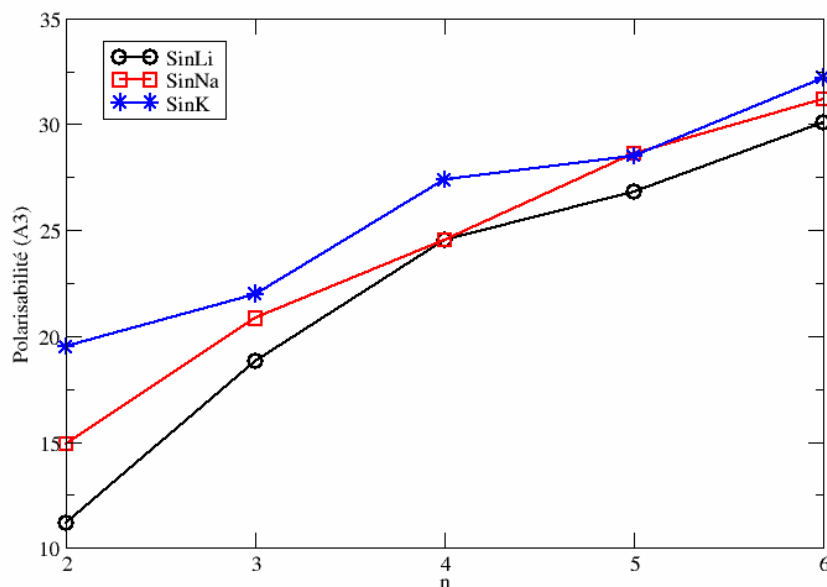


Figure 4.19. Evolution avec la taille de la polarisabilité pour Si_nM

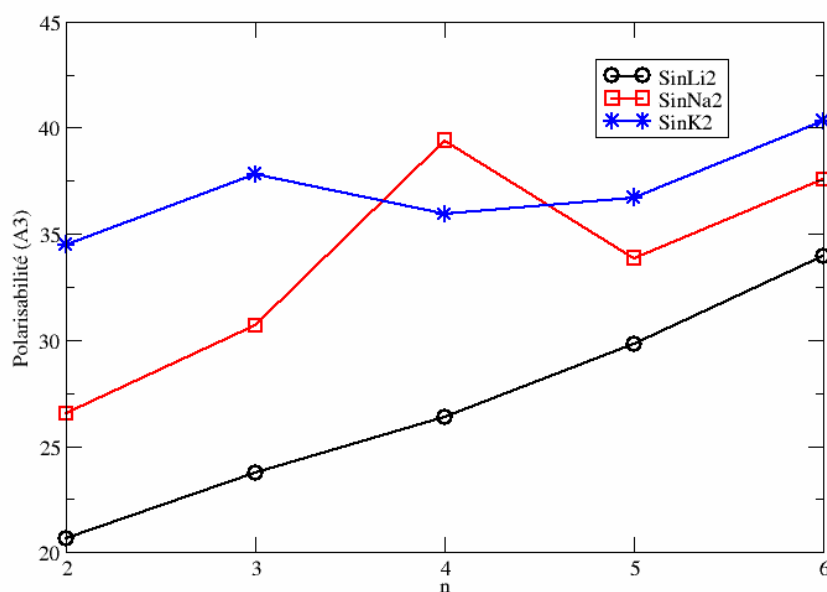


Figure 4.20. Evolution avec la taille de la polarisabilité pour Si_nM_2

Bibliographie

- [1]. Kishi, R.; Iwata, S.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *J. Chem. Phys.*; 1997; **107**; 3056.
- [2]. Wang, H.; Lu, W.-C.; Li, Z.-S.; Sun, C.-C.; *J. Mol Struc.- THEOCHEM*; 2005; **730**; 263.
- [3]. Wei, S.; Barnett, R. N.; Landman, U.; *Phys. Rev. B*; 1997; **55**; 7935.
- [4]. Kishi, R.; Nakajima, A.; Iwata, S.; Kaya, K.; *Chem. Phys. Lett.*; 1994; **224**; 200.
- [5]. Cheshnovsky, O.; Yang, S. H.; Pettiette, C. L.; Craycraft, M. J.; Liu, Y.; Smalley, R. E.; *Chem. Phys. Lett.*; 1987; **138**; 119.
- [6]. Rabilloud, F.; Sporea, C.; *J. Comp. Meth. Sci. Eng.*; 2007; **in press**,
- [7]. Sporea, C.; Rabilloud, F.; Allouche, A. R.; Aubert-Frecon, M.; *J. Phys. Chem. A*; 2006; **110**; 1046.
- [8]. Sporea, C.; Rabilloud, F.; Cosson, X.; Allouche, A. R.; Aubert-Frecon, M.; *J. Phys. Chem. A*; 2006; **110**; 6032.
- [9]. Sporea, C.; Rabilloud, F. ; Aubert-Frecon, M.; *J. Mol Struc.-THEOCHEM*; 2007; **802**; 85.

Chapitre V

Stabilité de cages de silicium dopées avec des alcalins

5.1. Introduction

Dans ce travail, nous avons examiné les propriétés électroniques et structurales des systèmes de type cage $A@Si_n$, neutres, où A est un alcalin (Li, Na ou K). La taille est comprise entre $n=10-20$ atomes de silicium. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'idée de ce travail est de mettre un atome d'alcalin au centre de la cage de silicium pour la stabiliser. Nous prédisons et évaluons quantitativement la stabilité pour les cages de Si dopées avec un atome d'alcalin en comparaison avec les structures où l'alcalin est en surface. Nous donnons aussi les résultats calculés pour les énergies de cohésion, les potentiels d'ionisation verticaux PI_v , les électroaffinités verticales EA_v , la différence d'énergie HUMO-LUMO ainsi que les moments dipolaires électriques.

Les calculs ont été effectués en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-31+G(d), avec les programmes Gaussian 98 et Q-Chem 3.0 et l'interface graphique Gabedit. Nous avons considéré uniquement les états singulets. Les fréquences de vibration ont été calculées pour chaque isomère.

Nous présentons les structures optimisées pour les deux géométries d'agrégats de silicium dopés avec un alcalin: (1) les structures dans lesquelles l'atome d'alcalin est mis à l'intérieur d'une cage de silicium (étiquetées comme $c-A@Si_n$), (2) les structures dans lesquelles l'alcalin est adsorbé à la surface de Si_n (étiquetées comme $s-ASi_n$).

Quelques résultats importants :

- Il y a un transfert de charge électronique important de l'alcalin vers la cage de Si dans les agrégats $c-A@Si_n$ et donc, la structure électronique peut être décrite comme une charge positive entourée par une charge négative distribuée dans une région située entre l'alcalin et la cage de Si.
- La stabilité est due aux interactions covalentes entre les atomes de Si et aussi à l'interaction électrostatique entre la charge positive de l'atome d'alcalin et les charges négatives des atomes de silicium.

- Les isomères $s\text{-ASi}_n$ sont plus stables que les cages $c\text{-A@Si}_n$ pour $n = 10, 12$ et 14 d'environ 1 eV .
- Les PI_v et aussi les EA_v sont légèrement plus petits pour les $s\text{-LiSi}_n$ que pour les $c\text{-Li@Si}_n$ mais les évolutions avec la taille sont similaires.
- Les gaps HOMO-LUMO sont plus petits pour $s\text{-LiSi}_n$ que pour $c\text{-Li@Si}_n$ de $0.2\text{-}0.6\text{ eV}$.
- La charge atomique sur l'atome d'alcalin due au transfert d'électron de l'atome d'alcalin vers les atomes de Si est plus grande pour l'alcalin en surface ($\sim 0.8\text{-}0.9\text{ u.a.}$) que pour les structures de type cage ($\sim 0.55\text{ u.a.}$).
- Le moment dipolaire et la polarisabilité statique ont des valeurs similaires pour les deux types de structures.

Ce travail est présenté sous forme d'article dans les pages suivantes. Cet article a été accepté en septembre 2007 pour publication dans *The Journal of Chemical Physics*.

5.2. Article

Stability of alkali-encapsulating silicon cage clusters

C. Sporea, F. Rabilloud

Université Lyon 1; CNRS ; LASIM UMR 5579

43 boulevard du 11 novembre 1918

F-69622 Villeurbanne, France

Abstract:

We report a computational study of the possibility to form alkali-encapsulating Si clusters $A@Si_n$ with $n=10-20$. We predict and quantify the stability for lithium, sodium and potassium atoms encapsulated in silicon cage. The structure and electronic properties are discussed. An electronic charge transfer from the alkali atom to the Si_n cage is observed. The $A@Si_n$ cluster is formed of a positive charge located on the alkali surrounded by a negative one distributed on the whole Si cage. For each size the predicted stability of such structure is discussed and compared with that of surface-bound alkali isomers.

I. Introduction

Extensive experimental and theoretical studies on silicon clusters have been carried out in the last decade, because silicon is the most important semiconductor material in microelectronic industry. A motivation to the studies of atomic clusters is coming from the expected possibilities to use the clusters as building blocks for fabrication of new nanostructures with controlled electronic properties which can be manipulated by changing size, shape and composition. In particular caged structures like the very known carbon fullerenes are very attractive. Unfortunately, bare Si-cage structures are not stable or lie high in energy because the sp^2 hybridization is unfavorable. Due to their sp^3 nature, the Si atoms tend to bind themselves and favor compact structures very far from fullerene cages [1-3]. Even the endohedral structures $Si_p@Si_m$ predicted recently [4,5] for Si_n , $n=p+m$, with $n>30$

are quite different from fullerene cages. However, the recent experimental evidences [6-10] of the formation of stable Si cages in which Si atoms encage a metal atom, as suggested before by theoretical calculations [11], open new perspectives to build cluster-assembled materials. Hiura et al. [6] have reported that the transition metal atoms M reacted with silane (SiH_4) to form encapsulating Si_n cage of M@Si_n with n between 9 and 14 depending on the transition metal atom. Ohara et al. [7] have revealed that one transition metal atom can be encapsulated inside Si_n cage at $n \geq 15$ from results of the adsorption reactivity and photoelectron spectroscopy. Uchida et al. [8] have shown that TaSi_{12}^+ has a geometrically closed Si network without dangling bonds, and also that scanning tunnelling microscope (STM) observations reveal that $\text{TaSi}_{10-13}\text{H}_x^+$ clusters would have stable Si-cage structure with a Ta atom at the center. Very recently, Jaeger et al. [9] have shown that the photodissociation of CrSi_{15}^- and CrSi_{16}^- eliminates silicon atoms rather than chromium atom indicating that the Cr is not located on the Si_n surface but is covered with Si atoms.

From the theoretical point of view, several calculations [11-24] have suggested that the Si_n cage can be stabilized by encapsulating a guest atom in the center of the cage. The idea is to put one or more atoms in the center of the cluster to stabilize the cage thanks to the overlap between the electron orbitals of the doped atom and those of Si atoms. If the Si-dopant bindings are stronger than the Si-Si ones, then the Si atoms may surround the dopant atom. Hence the covalent bondings between the guest atom and Si atoms are responsible for the cage formation and the stability. Consequently, the first studies have investigated the stability of Si_n cage encapsulating a transition metal atom with open *d* electronic shell, the latter being expected to form covalent bondings with silicon atoms. Kumar et al. [13] have investigated the metal-encapsulated cagelike M@Si_n with $\text{M}=\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ and $n=14, 16$. The size of the encapsulating silicon cage was found to be very dependent on the size of the doped atom since the M-Si interactions are very strong and lead to compact structures. Moreover, the binding between two cage-type clusters has been studied. The cages were found to be bound by van der Waals type interactions without any geometric deformation, indicating a strong stability of the cages. Recently the structures and stabilities of the alkali and alkaline earth metal encapsulated in perhydrogenated silicon fullerene $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ have been reported [23]. $\text{X@Si}_{20}\text{H}_{20}$ complexes ($\text{X}=\text{Li}^{0/+}, \text{Na}^{0/+}, \text{K}^{0/+}, \text{Be}^{0/2+}, \text{Mg}^{0/2+}, \text{Ca}^{0/2+}$) were found to have a minimum-energy endohedral structure. However these studies only characterized local minima for endohedral structures with I_h and C_{5v} symmetries. The I_h symmetrical $\text{Na@Si}_{20}\text{H}_{20}$ and $\text{K@Si}_{20}\text{H}_{20}$ are found to be local minima, while the I_h symmetrical $\text{Li@Si}_{20}\text{H}_{20}$ present three imaginary frequencies and tends to a C_{5v} symmetry with a displacement of the alkali from the center of the cage. The encapsulation of halide anions into

the dodecahedral cage $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ have shown that F^- is the anion with the largest binding energy and the insertion of the bromide anion does not alter the structure of the cage.[24]

Here, we investigate for the first time the possibility to form alkali-encapsulating Si clusters A@Si_n with $n=10-20$. No covalent A-Si interaction is expected but we are interested in the possibility of stabilizing the cage with the expected transfer of one electron from A to Si_n . However, as our previous studies [25-28] have shown that the lowest-energy isomers for very small ASi_n clusters ($n \leq 6$) keep the frame of the corresponding Si_n unchanged with the alkali atom adsorbed at the surface, we will also consider here the surface-bound alkali clusters for comparison. So we will report the geometries and properties of two types of alkali-doped silicon clusters : (1) structure in which the alkali atom is encapsulated within a silicon cage (labeled as $c\text{-A@Si}_n$), (2) structures in which the alkali atom is adsorbed at the Si_n surface (labeled as $s\text{-ASi}_n$). The latter is the most stable for very small clusters, while the former could be competitive for larger size similarly to transition metal-doped clusters. Details of the calculations are introduced in section 2. In section 3, we present the structures and energetics for both $c\text{-A@Si}_n$ and $s\text{-ASi}_n$ type clusters, while the electronic properties and the bonding nature are discussed in section 4.

II. Method

The calculations have been performed in the framework of the density functional theory using the hybrid B3LYP functional which involves Becke's three-parameter exchange functional [29]. The Gaussian basis set used was 6-31+G(d) which is (17s11p1d)/[5s4p1d], (11s5p1d)/[4s3p1d], (17s11p1d)/[5s4p1d], (23s17p1d)/[6s5p1d] on silicon, lithium, sodium and potassium atoms respectively. The use of B3LYP and 6-31+G(d) basis set has been validated in our previous theoretical works on silicon-sodium in the sense that it provided theoretical results in good agreement with the experimental data concerning the ionization potential [25]. Calculations were carried out with the Gaussian 98 program package [30] and Q-Chem 3.0 package [31]. Pre-and post-processing operations were performed with the graphical interface Gabedit [32]. Only the singlet or doublet spin multiplicities have been considered since it has been already demonstrated in previous works [25, 26, 28] that for small alkali-doped silicon clusters they are more stable than higher spin-multiplicities.

In the optimization process of cluster geometries, a number of endohedral $c\text{-A@Si}_n$ structures where the alkali atom A is trapped inside a Si_n cage-like structure were tested for each size. We have initiated the geometry optimization process from the previous structures found with a transition metal atom [11-22]. We have also tested new structures starting from some symmetric geometries. However it was found that often the symmetry was broken during the quenching. All optimizations were carried on without symmetry constraints (C_1 symmetry group). Harmonic frequency analysis was performed to guaranty that the optimized structures are local minima. For each stable structure, the atomic charges have been estimated through a natural population analysis (NPA) [33, 34]. Furthermore, the static dipolar polarizability $\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$ have been calculated.

III. Results

A. Alkali-doped cage-like silicon clusters $c\text{-A@Si}_n$

The optimized geometries of the $c\text{-Li@Si}_n$ cage-like silicon clusters, together with the energies of isomers relative to that of the lowest-energy cage structure and the spatial symmetries, are shown in Figure 1 for $n = 10\text{-}20$. No cages were found to be stable for n lower than 10. For $n=10$, two isomers are found to be stable. The lowest one, formed of eight faces, is of D_{4d} symmetry. The Si-Li distances are 2.41 Å along the molecular axis and 2.30 Å for the other ones. The Si-Si distances are 2.52 Å between nearest neighbours. The second isomer lies 0.89 eV above the lowest one and is formed by two superimposed twisted Si_5 planar pentagons surrounding the lithium atom. For $c\text{-Li@Si}_{12}$, the lowest-energy isomer is built from two superimposed deformed Si_6 hexagons surrounding the lithium atom resulting in a C_i symmetry. The Si-Li distances are 2.36 Å for the nearest neighbours. In the lowest-energy isomer for $n=14$ the lithium atom is encapsulated in a Si_n structure composed by two non planar deformed Si_6 hexagons between which two silicon atoms are inserted. A second isomer, lying 0.55 eV above the latter presents a D_{4h} symmetry. For $c\text{-Li@Si}_{15}$, two isomers were found to be quasi-degenerated. The first one is of C_{2v} symmetry while the second one, lying 0.04 eV above, is of C_s symmetry and is composed from the D_{4h} isomer of $c\text{-Li@Si}_{14}$ on which a Si atom is adsorbed at the surface forming three bonds with the others silicon atoms. For $c\text{-Li@Si}_{16}$, five isomers were found to be stable in a range of 1 eV. The lowest one is formed of 8 deformed pentagons and two deformed rhombus. The smallest Si-Li distance is 2.61 Å. The second and fourth isomers, lying 0.55 eV and 0.94 eV respectively above the first one, are composed of the D_{4h} isomer of $c\text{-Li@Si}_{14}$ with two Si atoms adsorbed at the surface.

The two stable isomers for $c\text{-Li@Si}_{18}$ are of C_i and C_{4h} symmetries, the second one being again formed from the D_{4h} isomer of $c\text{-Li@Si}_{14}$. For $c\text{-Li@Si}_{20}$, two structures were tested. The first one is that of the fullerenelike C_{20} formed of 12 pentagons. During the optimization, the latter was found to relax in a structure of C_1 symmetry composed of 11 deformed pentagons and one trapezoid. The Si-Li distances are between 2.67 and 4.33 Å. In the second structure, the lithium atom was surrounded by a cage formed by three superimposed hexagons capped by one Si atom at the two ends. This structure was found to relax in a structure of C_1 symmetry lying 0.37 eV above the first one.

We have also tried to encapsulate a sodium atom in cagelike silicon clusters. We have found stable structures for $n \geq 14$ (Figure 2). The stable $c\text{-Li@Si}_n$ structures for $n=10, 12$, and 13 are found to be not stable with the sodium atom. During the optimization process, these structures are found to relax toward a geometry where the alkali left the cage and is finally adsorbed on the surface of a Si_n cluster. For $c\text{-Na@Si}_{14}$, three structures are found to be stable. The first two ones are quasi similar to the lowest-energy isomer of $c\text{-Li@Si}_{14}$, where the alkali atom is encapsulated in a Si_n structure composed by two deformed Si_6 hexagons between which two silicon atoms are inserted. The third isomer, lying 1.14 eV above the first one, is similar to the D_{4h} isomer of $c\text{-Li@Si}_{14}$, but the symmetry is reduced to S_2 due to steric effects. The alkali-silicon distances are between 2.66 Å and 2.87 Å in the case of sodium and so slightly higher than those in the case of lithium (2.58 Å and 2.84 Å). Thus the substitution of the lithium atom by a sodium atom does not considerably modify the cage. For $c\text{-Na@Si}_{16}$, the structure of the lowest-energy isomer is the second one of $c\text{-Li@Si}_{16}$, the first one being found not to be stable probably because the cage is too small to insert a sodium atom. The smallest Si-Na distance is 2.69 Å. One can note that the isomer formed from the S_2 isomer of $c\text{-Na@Si}_{14}$ plus two Si atoms adsorbed at the surface is only 0.16 eV above the lowest-energy isomer. In the case of the $c\text{-Li@Si}_{16}$, the difference between the two similar isomers was 0.39 eV. For $c\text{-Na@Si}_{20}$, we tested the two same structures than those investigated for $c\text{-Li@Si}_{20}$, but only the structure formed of 12 pentagons was found to be stable. The relaxed geometry is of C_1 symmetry and composed of 12 deformed pentagons. The Si-Na distances are in the 2.82-4.20 Å range. We have also tried to encapsulate a potassium atom in a Si_{20} fullerenelike cage formed by 12 pentagons. The structure was found to relax in a slightly deformed geometry with 12 slightly deformed pentagons (Figure 2). The Si-K distances are found to be in a smaller range (3.00-3.84 Å) than those for $c\text{-Li@Si}_{20}$ (2.67-4.33 Å) and for $c\text{-Na@Si}_{20}$ (2.82-4.20 Å) and so the $c\text{-K@Si}_{20}$ cage is more spherical.

Some energetic properties of alkali-encapsulated silicon cage clusters are given in Table 1 for the lowest-energy structure for each size. The cohesive energy for $c\text{-Li@Si}_n$, calculated as $E_c = -(E(\text{LiSi}_n) - nE(\text{Si}) - E(\text{Li})) / (n+1)$, is found to increase slightly with n from 2.90 eV to 3.16 eV so that the clusters continue to gain energy as their growth proceeds. The second-order difference in energy, calculated as $\Delta E = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$, is positive for $n=14$ indicating a larger stability for this size. Both the vertical ionization potential and the vertical electron affinity increase with the atomic number of the encapsulated alkali. The vertical ionization potential is in the 6.3-7.1 eV range for the three species. The vertical electron affinity is in the 2.8-3.3 eV range. The highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) gap decreases with size from 2.49 eV for $c\text{-Li@Si}_{10}$ to 1.43 eV for $c\text{-Li@Si}_{20}$. It also decreases with the atomic number of the alkali encapsulated (from 1.43 to 1.11 eV for $c\text{-Li@Si}_{20}$ and $c\text{-K@Si}_{20}$ respectively). The static dipolar polarizability a is found to increase with size from 46.78 Å³ to 96.64 Å³ for $c\text{-Li@Si}_{10}$ to $c\text{-Li@Si}_{20}$ respectively. Interestingly, a was not found to depend on the alkali encapsulated. For $n=20$, a increases very slightly from lithium to potassium (values are 96.64, 98.72 and 103.47 Å³ for lithium, sodium and potassium respectively). In fact, a is related to the electronic charge transfer from the alkali to the Si_n cage. From the natural population analysis the charge transferred is the same (0.55 u.a.) for the three alkali. Besides, the volume of the cage is quasi identical for the three species even if a deformation is observed, ie $c\text{-K@Si}_{20}$ being more spheric than $c\text{-Li@Si}_{20}$. All that results in an average $a = (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})/3$ similar for the three alkali.

B. Surface-bound alkali clusters $s\text{-ASi}_n$

In our previous studies [23-26] we have shown that the lowest-energy isomers for very small ASi_n clusters ($n < 6$) keep the frame of the corresponding Si_n unchanged and the alkali atom is adsorbed at the surface. Consequently, we present here an investigation of such surface-bound alkali $s\text{-ASi}_n$ for $n=10, 12$, and 14 to determine their energy relative to that of the cage-like structures. Our goal is not to make a global search for the lowest-energy isomer with a global optimization procedure of the potential energy surface, but only to give informations on the relative energy of cage-like structures as compared to structures which probably compete the lowest isomers.

The structures for Si_{10} , Si_{12} , and Si_{14} have been extensively studied from theory and seem to be now firmly established. Si_{10} adopts a compact tetra-capped trigonal prism of C_{3v} symmetry [35-38], while Si_{12} presents a compact hexa-capped trigonal prism of C_{2v} symmetry [37-39]. The lowest minimum structure for Si_{14} has been found recently [39] as constituted by a deformed hexagon binded to two adjacent pentagons. For the three sizes, we have studied the stability of the $s\text{-LiSi}_n$ structures in which the lithium atom was adsorbed on all possible sites of the lowest minimum geometry for Si_n . The lowest-energy isomers found are compared to cagelike structures in Figure 3. For all sizes, the $s\text{-LiSi}_n$ structures in which the alkali atom is attached at a bridge site are found to be more stable than $c\text{-Li@Si}_n$ structures by 1.39, 0.65, and 1.13 eV for $n=10, 12$ and 14 respectively. For $s\text{-LiSi}_{10}$, the Li atom is found to be bound at the only free face of the prism similarly to the lowest-energy structure of NaSi_{10} found by Landman et al.[40]. The structure keeps the C_{3v} symmetry and the Si-Li distances are 2.70 Å. For $n=12$, the lithium atom is capped over four atoms with distances between Li and Si in the 2.55-2.81 Å range. For $s\text{-LiSi}_{14}$, four isomers can be constructed with the Li atom attached at a bridge site. These four structures were found to be quasi-degenerated. In the lowest-energy one, the Li atom is capped over the six atoms of a deformed hexagonal site. The Si-Li distances are 2.73 and 2.75 Å.

The cohesive energies of $s\text{-LiSi}_n$ structures are plotted in figure 4 together with those of $c\text{-Li@Si}_n$ structures. For $s\text{-LiSi}_n$ structures, we display also the values for $n \leq 6$ obtained from our previous works. The calculations show a strong increase of the cohesive energy with the size until $n=6$ so that the clusters continue to gain energy as their growth proceeds, then for larger n the increase becomes weaker. We have also calculated the binding energy of Li to the Si_n cluster as $E_b = -(E(\text{Si}_n\text{Li}) - E(\text{Si}_n) - E(\text{Li}))$ for both $s\text{-LiSi}_n$ and $c\text{-Li@Si}_n$ structures for $n=10, 12$ and 14 . For $s\text{-LiSi}_n$, E_b is found to be 1.44, 2.13 and 1.70 eV for $n = 10, 12$ and 14 respectively. For $c\text{-Li@Si}_n$, E_b is found to be 0.97, 1.84 and 1.46 eV with respect to the local optimized empty cage Si_n for $n = 10, 12$ and 14 respectively, while it is found to be 0.10, 1.48, and 0.57 eV with respect to the lowest-energy isomer of Si_n for $n = 10, 12$ and 14 respectively. The small E_b values for $c\text{-Li@Si}_{10}$ indicate that this structure is probably very difficult to produce experimentally. Both IP_v and EA_v are slightly lower for $s\text{-LiSi}_n$ than for $c\text{-Li@Si}_n$ but the evolutions with size are similar (Figure 5) and unfortunately the differences between the values for the two types of structure are too small to allow an experimental characterization of the conformation of the clusters. The HOMO-LUMO gap was found to be lower for $s\text{-LiSi}_n$ than for $c\text{-Li@Si}_n$ by about 0.2-0.6 eV (Table 2). The atomic charge on the

alkali atom due to the electron transfer from the alkali atom to Si ones is higher for surface-bound alkali (about 0.8-0.9 u.a.) than for cage structures (about 0.55 u.a.) because the electron transfer is mostly unidirectional in the case of $s\text{-LiSi}_n$ while the alkali-electron is attracted in various directions in the case of $c\text{-Li@Si}_n$ resulting in a smaller extracting force. However, the static dipolar polarizability is similar for the two types of structures.

IV. Discussion

The natural population analysis indicates that there is an electron transfer from the alkali atom to the Si_n structure, the transfer being however higher for $s\text{-LiSi}_n$ than for $c\text{-Li@Si}_n$. Beside, the HOMO, represented in figure 6 for both $c\text{-Li@Si}_{12}$ and $s\text{-LiSi}_{12}$, is completely located on silicon atoms without any contribution from the alkali atom, confirming that one electron is transferred from the alkali atom to the Si_n structure. So the electronic structure of $s\text{-LiSi}_n$ can be described as $s\text{-Li}^+\text{Si}_n^-$ while that of $c\text{-Li@Si}_n$ can be described as $c\text{-Li}^+\text{@Si}_n^-$. However, the localization of the transferred charge differs for the two types of structures: in the case of $s\text{-LiSi}_n$ structure, the transferred charge is located on the nearest neighbours of the alkali atom, while it is completely delocalized on the whole cage in the case of $c\text{-Li@Si}_n$ structure. It is illustrated in Figure 7 for $n=12$: the total charge on the four nearest neighbours of Li in $s\text{-LiSi}_{12}$ is about -1 a.u. (Figure 7b), while in the case of $c\text{-Li@Si}_{12}$ the atomic charge is quasi-similar on all silicon atoms (between -0.11 and +0.02 a.u. (Figure 7a)). Hence, the $c\text{-Li@Si}_n$ structures are composed of one positive charge surrounded by negative ones distributed on all the surface of the cage. In Figure 7c, we show the isosurfaces of the difference between the total electronic charge of the $c\text{-Li@Si}_{12}$ cluster and the total electronic charge of both bare Si_n cluster and Li atom. In $c\text{-Li@Si}_{12}$ cluster, an excess of electronic charge is found all around the alkali and distributed in a region located between the alkali and the Si cage. An analysis of the orbitals shows covalent bondings between the Si atoms in which the alkali atom contribute very little. Only few molecular orbitals show contribution from atomic orbitals of the alkali. Hence, the stability of the $c\text{-A@Si}_n$ structures is due to both the covalent interactions between Si atoms and the electrostatic interaction between a positive charge on the alkali atom surrounded by negative ones on silicon atoms. We also display the isosurfaces of the difference between the total electronic charge of the $s\text{-LiSi}_{12}$ cluster and the total electronic charge of both bare Si_n cluster and Li atom in Figure 7d. They show a positive charge on the lithium atom and a negative one on the nearest neighbours of the alkali atom, in very good agreement with the q_{NPA} charges.

V. Conclusion

We conclude that Si cage structures doped with an alkali atom are stable, the cage size depending on the dopant. For Li atom, some cages are found to be stable for $n \geq 10$, the size $n=14$ seeming to be the most favorable, while for Na atom cages are found to be stable for larger size ie $n \geq 14$. In all cases, the alkali atom is located at the center of the cage. An important electronic charge transfer from the alkali to the Si cage is observed so that the electronic structure can be described as a positive charge located on the alkali atom surrounded by a negative one distributed in a region located between the alkali and the Si cage. The stability is due to both covalent interactions between Si atoms and the electrostatic interaction between the positive charge on the alkali atom and the negative ones on silicon atoms. For $n=20$, the fullerenelike $c-A@Si_{20}$ formed of 12 pentagons encapsulating an alkali atom are found to relax in a structure of C_1 symmetry composed of 11 deformed pentagons and one trapezoid for lithium atom, and 12 deformed pentagons for sodium and potassium atoms, the alkali atom being located at the center of the cage. The encapsulation of one K atom induces a very slight deformation compared to the I_h structure. We have also considered surface bound lithium $s-LiSi_n$ isomers in which the lithium atom is adsorbed at the surface of the Si_n cluster. To our knowledge, the present study is the first one investigating this family of isomers for $n > 10$. Such isomers are found to be more stable than $c-A@Si_n$ cage for $n=10, 12$ and 14 by about 1 eV. Given this large energy difference, the experimental formation of clusters at low temperature will probably privilege the surface bound alkali $s-ASi_n$ isomers. The formation of $c-A@Si_n$ cages requires probably a high temperature and perhaps the development of particular techniques.

References

- [1] K.-M. Ho, A. A. Shvarstburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye, and M. F. Jarrold, *Nature* **392**, 582 (1998).
- [2] O. Ona, V. E. Bazterra, M. C. Caputo, J. C. Facelli, P. Fuentealba, and M. B. Ferraro, *Phys. Rev. A* **73**, 053203 (2006).
- [3] S. Yoo and X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **124**, 054304 (2006).
- [4] S. Yoo, N. Shao, C. Koehler, T. Fraunhaum, and X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **124**, 164311 (2006).
- [5] L. Ma, J. Zhao, J. Wang, B. Wang, and G. Wang, *Phys. Rev. A* **73**, 063203 (2006).
- [6] H. Hiura, T. Miyazaki, and T. Kanayama, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1733 (2001).
- [7] M. Ohara, K. Koyasu, A. Nakajima, and K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 490 (2003).
- [8] N. Uchida, L. Bolotov, T. Miyazaki, and T. Kanayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, L43 (2003).
- [9] J. B. Jaeger, T. D. Jaeger, and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **110**, 9310 (2006).
- [10] K. Koyasu, J. Atobe, M. Akutsu, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **111**, 42 (2007).
- [11] K. Jackson and B. Neller-moe, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 249 (1996).
- [12] T. Miyazaki, H. Hiura, and T. Kanayama, *Phys. Rev. B* **66**, 121403 (2002).
- [13] V. Kumar and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 045503 (2001).
- [14] V. Kumar and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **65**, 073404 (2002).
- [15] V. Kumar, C. Majunder, and Y. Kawazoe, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 319 (2002).
- [16] P. Sen and L. Mitas, *Phys. Rev. B* **68**, 155404 (2003).
- [17] T. Miyazaki, H. Hiura, and T. Kanayama, *Eur. Phys. J. D* **24**, 241 (2003).

- [18] H. Kawamura, V. Kumar, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **71**, 075423 (2005).
- [19] A. Kumar Singh, V. Kumar, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **71**, 115429 (2005).
- [20] L. Ma, J. Zhao, J. Wang, Q. Lu, L. Zhu, and G. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **411**, 279 (2005).
- [21] J. Wang and J.-G. Han, *J. Chem. Phys.* **123**, 064306 (2005).
- [22] P. Guo, Z.-Y. Ren, A.-P. Yang, J.-G. Han, J. Bian, and G.-H. Wang, *J. Phys. Chem A* **110**, 7453 (2006).
- [23] C. Y. Zhang, H. S. Wu, and H. Jiao, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 457 (2005).
- [24] F. Pichierri, V. Kumar, and Y. Kawazoe, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 341 (2005).
- [25] C. Sporea, F. Rabilloud, A.R. Allouche, and M. Frécon, *J. Phys. Chem. A* **110**, 1046 (2006).
- [26] C. Sporea, F. Rabilloud, X. Cosson, A.R. Allouche, and M. Aubert-Frécon, *J. Phys. Chem. A* **110**, 6032 (2006).
- [27] C. Sporea, F. Rabilloud, and M. Aubert-Frécon, *J. Mol. Struct.: J. Mol. Struct.-THEOCHEM*; **802**, 85 (2007).
- [28] F. Rabilloud and C. Sporea, *J. Comp. Meth. Sci. Eng.* in press.
- [29] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993) .
- [30] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.6; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

- [31] Y. Shao, L. Fusti-Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. DiStasio Jr., R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Y. Lin, T. Van Voorhis, S. H. Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. D. Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. L. Woodcock III, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer III, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, Q-Chem, Version 3.0, Q-Chem, Inc., Pittsburgh, PA (2006).
- [32] A.R. Allouche, Gabedit is a free graphical user interface for computational chemistry packages. It is available from <http://gabedit.sourceforge.net>
- [33] A.E. Reed and F. Weinhold, J. Chem. Phys. **78**, 4066 (1983).
- [34] A.E Reed, R.B. Weinstock, and F. Weinhold, J. Chem. Phys. **83**, 735 (1985).
- [35] J. C. Grossman and L. Mitas, Phys. Rev. Lett. **74**, 1323 (1995).
- [36] J. Yang, W. Xu, and W. Xiao, and W. Xiao, J. Mol. Struct: *J. Mol Struct.-THEOCHEM*; **719**, 89 (2005).
- [37] B. Liu, Z. Y. Lu, B. Pan, C. Z. Wang, K. M. Ho, A. A. Shvartsburg, and M. F. Jarrold, J. Chem. Phys. **109**, 9401 (1998).
- [38] S. Nigam, C. Majunder, and S. Kulshreshtha, J. Chem. Phys. **125**, 074303 (2006).
- [39] A. Tekin and B. Hartke, Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 503 (2004).
- [40] S. Wei, R. N. Barnett, and U. Landman, Phys. Rev. B **55**, 7935 (1997).

Table 1. Properties of the lowest-energy c -alkali@Si_n cage type structures: cohesive energies (E_c), second-order difference in energy (ΔE), vertical ionization potential (IP_v) and electron affinities (EA_v), and the HOMO-LUMO gaps. Energies are given in eV. Atomic charges q_{NPA} on the alkali atom (in a.u.) and polarizabilities α (in Å³) are also given.

c-Li@Si_n							
n	E_c	ΔE	IP_v	EA_v	gap	q_{NPA}	α
10	2.90		7.11	2.75	2.49	0.22	46.78
12	2.99		7.10	3.22	2.41	0.58	60.91
13	3.01	-0.33	6.71	2.99	1.95	0.52	64.27
14	3.05	0.73	6.62	3.00	1.54	0.58	68.95
15	3.04	-0.02	6.88	3.24	1.60	0.58	73.83
16	3.04		6.23	2.71	1.47	0.49	77.37
18	3.10		6.73	3.24	1.99	0.50	86.85
20	3.16		6.29	2.79	1.43	0.55	96.64
c-Na@Si_n							
14	2.88		6.75	3.17	1.39	0.61	71.97
16	2.88		6.71	3.13	1.20	0.51	75.58
20	3.09		6.32	2.94	1.35	0.55	98.72
c-K@Si_n							
20	3.20		6.60	3.30	1.11	0.55	103.47

Table 2. Properties of the lowest-energy surface-bound alkali s-LiSi_n type structures: cohesive energies (E_c), second-order difference in energy (ΔE), vertical ionization potential (IP_v) and electron affinities (EA_v), and the HOMO-LUMO gaps. Energies are given in eV. Atomic charges q_{NPA} on the alkali atom (in a.u.), polarizabilities α (in Å³) and dipole moment (in Debye) are also given.

s-LiSi_n							
n	E_c	IP_v	EA_v	gap	q_{NPA}	α	μ
10	3.02	6.25	2.28	1.86	0.81	49.81	5.55
12	3.04	6.69	2.73	2.26	0.86	58.00	5.47
14	3.13	5.99	2.41	1.23	0.81	78.61	2.67

Figure 1. Optimized geometries of $c\text{-Li@Si}_n$ cages ($n=10\text{-}20$). The relative energies (in eV) are given in parenthesis for each size as well the spatial symmetry.

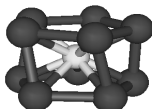
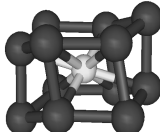
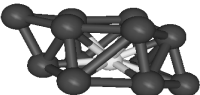
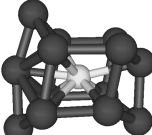
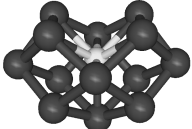
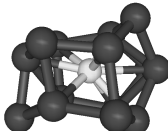
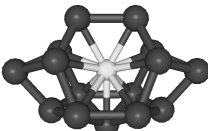
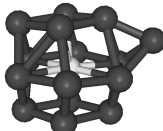
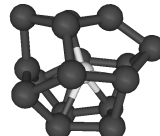
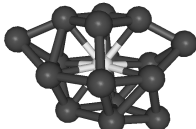
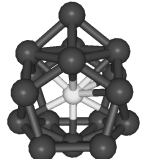
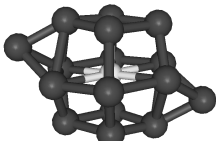
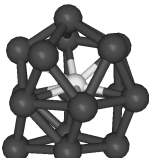
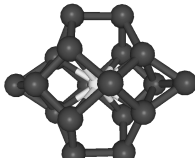
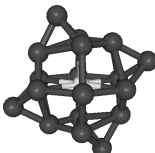
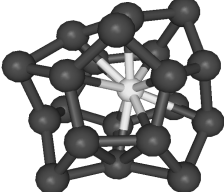
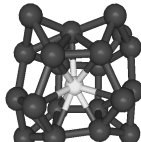
 Si ₁₀ Li (0.0) D _{4d}	 Si ₁₀ Li (0.89) C _i	 Si ₁₂ Li (0.00) C _i
 Si ₁₂ Li (0.58) C _s	 Si ₁₂ Li (0.77) C _s	 Si ₁₃ Li (0.00) C _s
 Si ₁₃ Li (2.65) C _{2v}	 Si ₁₄ Li (0.00) C ₁	 Si ₁₄ Li (0.55) D _{4h}
 Si ₁₅ Li (0.00) C _{2v}	 Si ₁₅ Li (0.04) C _s	 Si ₁₆ Li (0.00) C ₁
 Si ₁₆ Li (0.55) C _s	 Si ₁₆ Li (0.89) C _s	 Si ₁₆ Li (0.94) C _{2h}
 Si ₁₆ Li (0.95) C ₁	 Si ₁₈ Li (0.00) C _i	 Si ₁₈ Li (1.22) C _{4h}
 Si ₂₀ Li (0.00) C ₁	 Si ₂₀ Li (0.37) C ₁	

Figure 2. Optimized geometries of $c\text{-Na@Si}_{14}$, $c\text{-Na@Si}_{16}$, $c\text{-Na@Si}_{20}$, and $c\text{-K@Si}_{20}$. The relative energies (in eV) are given in parenthesis as well the spatial symmetry.

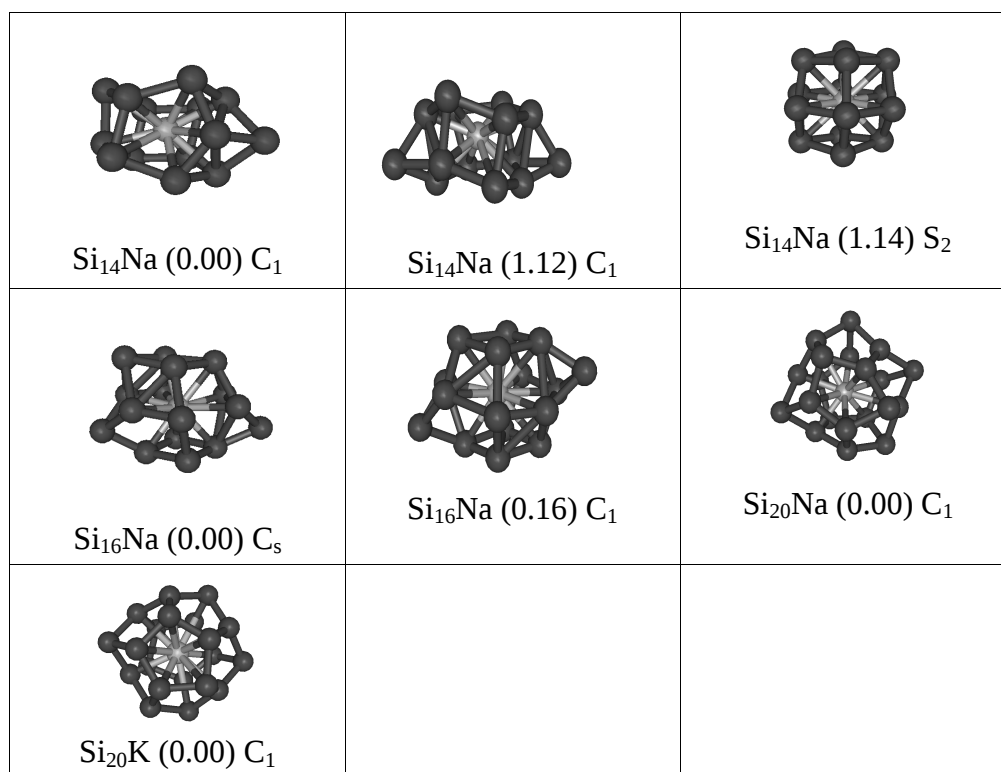


Figure 3. Geometries of the lowest-energy isomers of both surface-bound lithium and cage type structures for Si_nLi ($n=10, 12$ and 14). Relative energies (in eV) are given.

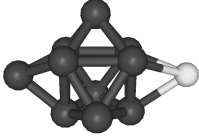
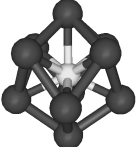
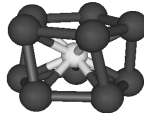
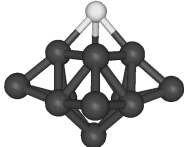
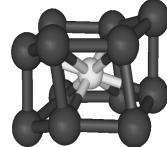
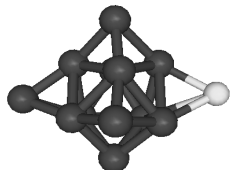
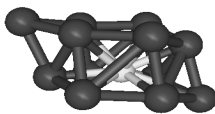
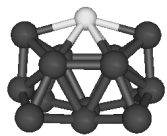
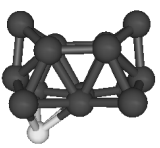
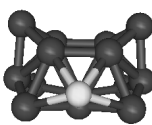
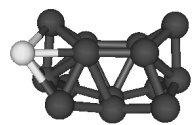
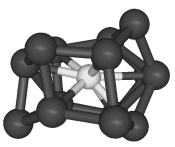
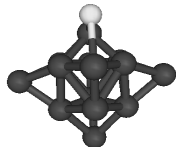
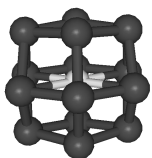
			
Si_{10}Li (0.0) C_{3v}	Si_{10}Li (1.39) D_{4h}	Si_{10}Li (2.28) C_i	Si_{12}Li (0.00) C_s
			
Si_{12}Li (0.65) C_i	Si_{12}Li (1.04) C_s	Si_{12}Li (1.22) C_s	Si_{12}Li (1.42) C_s
			
Si_{14}Li (0.00) C_{2v}	Si_{14}Li (0.04) C_s	Si_{14}Li (0.05) C_s	Si_{14}Li (0.13) C_1
			
Si_{14}Li (1.13) C_s	Si_{14}Li (1.65) C_1	Si_{14}Li (1.68) D_{4h}	

Figure 4. Cohesive energies of both $s\text{-LiSi}_n$ and $c\text{-Li@Si}_n$ clusters.

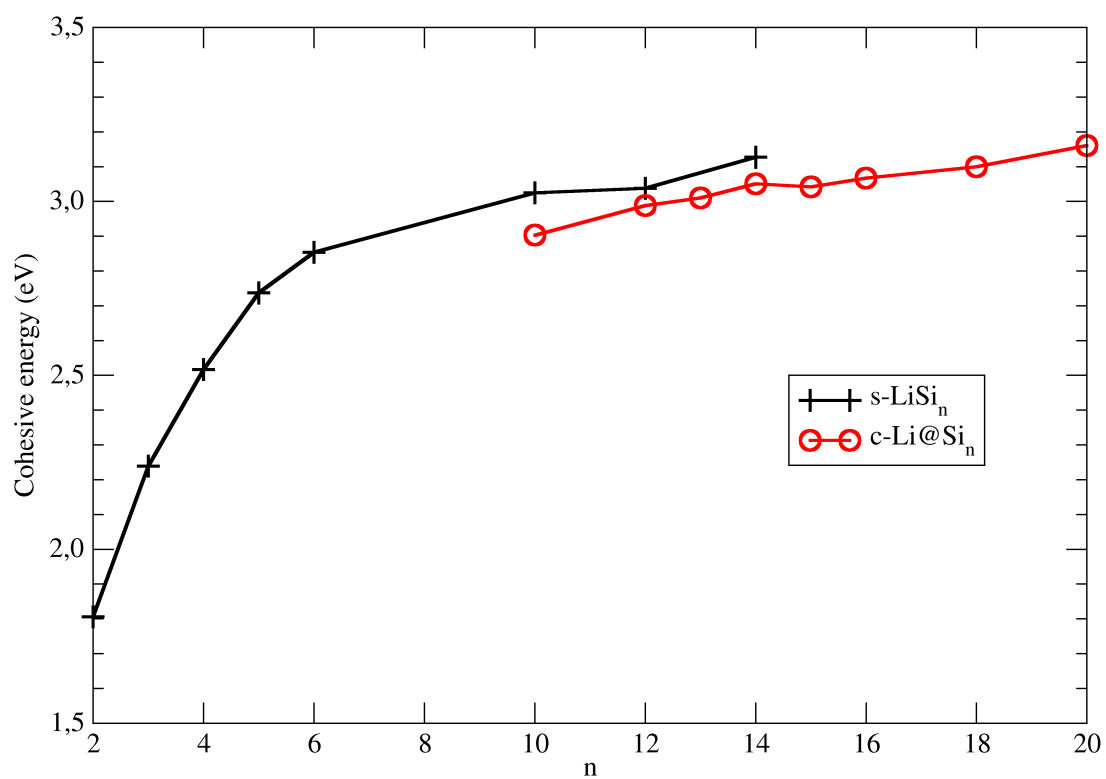


Figure 5. Vertical ionization potentials and electron affinities of both $s\text{-LiSi}_n$ (dotted lines) and $c\text{-Li@Si}_n$ (full lines) clusters.

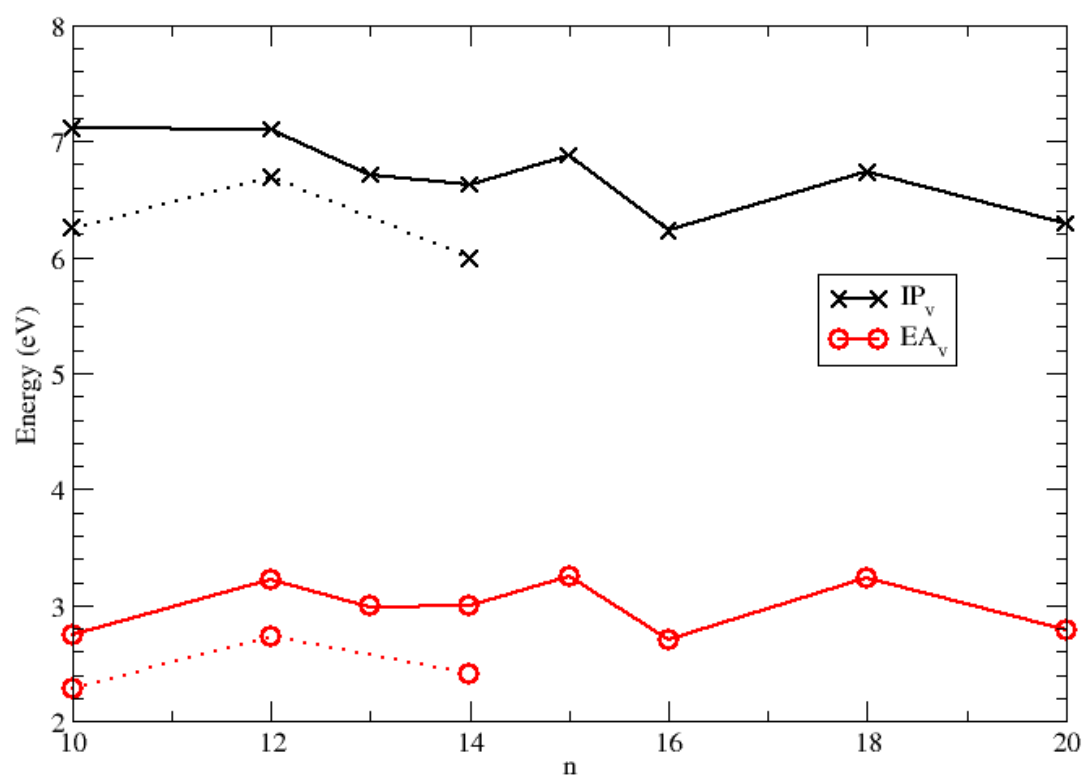


Figure 6. HOMO of $c\text{-Li@Si}_{12}$ and $s\text{-LiSi}_{12}$. Isovalue is 0.03 a.u.

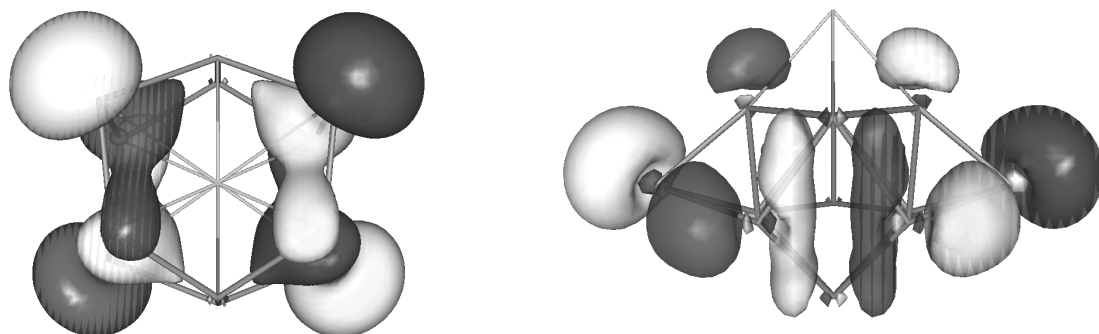
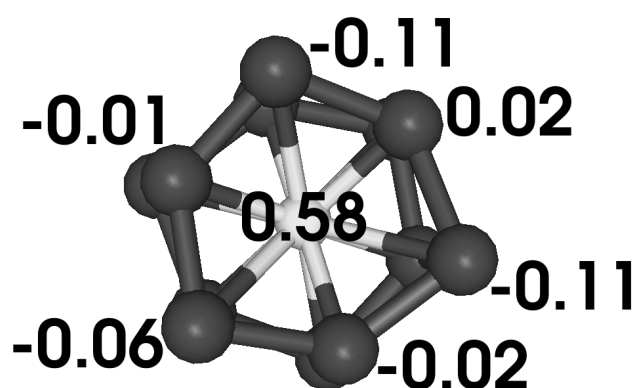
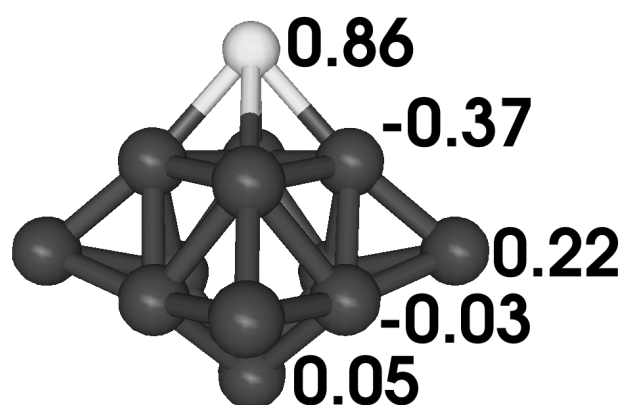


Figure 7. Atomic charges (in a.u.) from the natural population analysis for both $c\text{-Li@Si}_{12}$ (a) and $s\text{-LiSi}_{12}$ (b). For $c\text{-Li@Si}_{12}$, only charge on atoms of the upper hexagon are given. For $s\text{-LiSi}_{12}$, only values for some arbitrary chosen atoms are given. Isosurfaces (c and d) of the difference between the total electronic charge of LiSi_{12} clusters and the total electronic charge of both bare Si_n cluster and Li atom are displayed. The value of the isosurface is 0.002 a.u. The excess of electronic charge on LiSi_{12} is shown in clear.

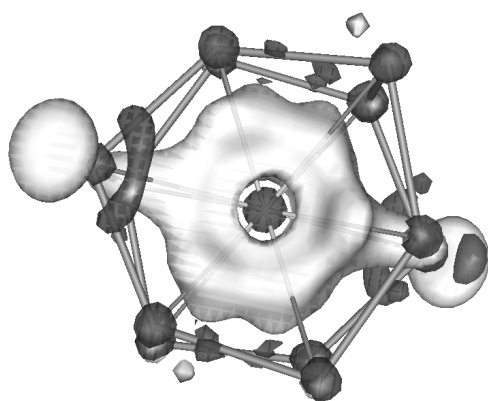
A



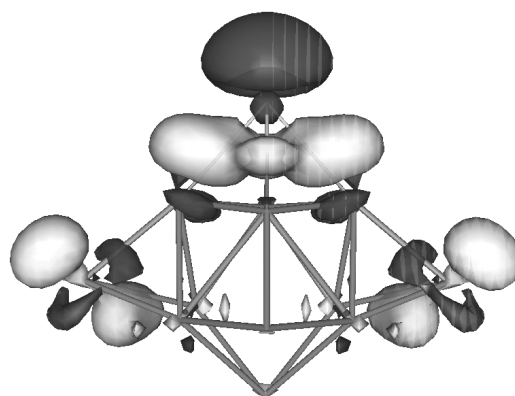
b



C



d



Chapitre VI

Conclusions et Perspectives

Son intérêt industriel et technologique, son impact sur l'environnement et son omniprésence dans notre vie quotidienne font du silicium et de ses composés tels que des agrégats homogènes ou dopés, un sujet de recherche intéressant. Le développement de nouvelles applications, l'amélioration de celles qui existent déjà telles que la suppression des effets indésirables passent par une connaissance approfondie des propriétés de ces systèmes à toutes les tailles. Mon travail, centré sur ces caractéristiques à l'échelle atomique, avait deux objectifs. Il s'agissait, d'une part, de déterminer et d'analyser les propriétés structurales et électroniques d'une série de petits agrégats dopés par un ou deux atomes alcalins et de leur cation : $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)}$ ($n=1-6$; $p=1,2$), où M est un alcalin (Li, Na ou K). J'ai fait ces études théoriquement en utilisant une approche DFT, en vue de fournir des éléments pour la compréhension de la nature de la liaison Si-alcalin dans ces systèmes. Il s'agissait d'autre part, d'étudier la stabilité d'agrégats plus gros avec $n=10-20$ atomes de silicium formant une cage à l'intérieur de laquelle est inséré un alcalin.

L'étude des petits agrégats a été réalisée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous avons déterminé les structures et les propriétés énergétiques pour les plus petits agrégats, avec deux ou trois atomes seulement, afin de déterminer la fonctionnelle et les bases atomiques qui donnent des résultats satisfaisants et pour lesquelles le calcul reste d'un coût raisonnable. Puis, nous avons étudié les petits agrégats de silicium ($n \leq 6$) et leurs cations, dopés avec un ou deux atomes de sodium, car pour les agrégats Si_nNa on disposait de quelques résultats expérimentaux et théoriques. La comparaison avec les résultats de la littérature pour ces agrégats nous a permis de confirmer la validation de notre approche théorique. Nous avons montré que les structures les plus stables conservent les structures de Si_n pur, l'alcalin étant adsorbé parfois sur une liaison Si-Si ou sur 3, 4 ou 5 atomes de silicium. Le deuxième atome d'alcalin ne modifie pas la structure ; il est localisé sur un site éloigné du premier atome alcalin. Puis nous avons réalisé les mêmes calculs, en remplaçant le sodium par le lithium et par le potassium, agrégats pour lesquels à notre connaissance il n'existait pas de résultats antérieurs.

A chaque fois que nous avons trouvé des isomères très proches en énergie, nous avons vérifié leur ordre relatif par des calculs (sans optimisation de géométrie) au niveau « coupled-cluster ». Pour chaque géométrie stable de chaque agrégat, nous avons également calculé les fréquences de vibration, afin de différencier les minima locaux des points selles.

Dans une deuxième étape, nous avons étudié les propriétés énergétiques des agrégats comme le potentiel d'ionisation, l'énergie de liaison, ainsi que les propriétés électroniques telles que le moment dipolaire et la polarisabilité dipolaire statique. Nos résultats montrent que les potentiels d'ionisation des Si_n dopés aux alcalins sont considérablement plus faibles que ceux des agrégats de silicium pur. Nous avons effectué des calculs NPA pour les charges atomiques. Les résultats nous indiquent qu'une charge (proche de 1) est transférée de l'alcalin vers les atomes de silicium premiers voisins de l'alcalin. Ce transfert de charge crée un moment dipolaire. Ce moment dipolaire est plus grand pour les agrégats Si_nK_p que pour les agrégats Si_nLi_p et Si_nNa_p à cause d'une plus grande distance entre le barycentre des charges positives et négatives et d'un plus grand transfert de charge dans le cas des Si_nK . Le moment dipolaire est une grandeur qui peut intéresser les expérimentateurs, capables de la mesurer pour de nombreux systèmes.

Nos résultats concernant tous ces agrégats ont été obtenus dans une approche unique et peuvent donc être comparés entre eux. Nous avons ainsi mis en évidence les similitudes et les différences entre les structures géométriques et les propriétés des agrégats Si_n dopés au lithium, au sodium et au potassium.

L'étude des plus gros agrégats ($n=10-20$ atomes de Si) a consisté à créer une cage à l'intérieur de laquelle un alcalin a été placé et à étudier la stabilité d'un tel édifice. Nous avons évalué quantitativement la stabilité des cages de Si dopées avec un atome alcalin par comparaison avec la stabilité des structures où l'alcalin est en surface comme c'est le cas pour les petits systèmes étudiés dans ce travail.

Ce travail pourrait être poursuivi par une étude des petits agrégats de silicium avec plus de 2 alcalins (Li, Na, K) adsorbés sur la surface. Quelle serait leur répartition géométrique, engendreraient-ils une ségrégation ? Il serait également intéressant d'étudier les alcalins plus gros Rb et Cs comme dopants. Comme nous n'avons étudié que les plus petites structures de type cage (jusqu'à 20 atomes de silicium), l'étude pourrait être poursuivie, d'une part en augmentant le nombre d'atomes de silicium et donc la taille des cages, et d'autre part en envisageant éventuellement de mettre plusieurs atomes d'alcalin à l'intérieur. Si les propriétés ainsi obtenues s'avéraient intéressantes, les cages dopées pourraient être liées entre elles pour former des matériaux nanostructurés à propriétés potentiellement intéressantes.

Résumé :

Ce mémoire est consacré à l'étude théorique des systèmes $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)}$ avec $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Les calculs ont principalement été effectués au niveau DFT/B3LYP.

Nous avons déterminé les géométries, les énergies de liaison, les potentiels d'ionisation et les moments dipolaires. Pour la majorité des $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)}$ étudiés, les Si conservent le même arrangement que dans Si_n , les alcalins M étant adsorbé à la surface.

L'électron de valence s de l'alcalin est transféré vers la LUMO de Si_n de sorte que la structure électronique de Si_nM_p correspond approximativement à celle de $\text{Si}_n^{p-} + p\text{M}^+$. La charge transférée est partagée entre les Si premiers voisins de M. Ce transfert de charge crée un moment dipolaire. Nos résultats pour le potentiel d'ionisation sont en bon accord avec les valeurs expérimentales seulement disponibles pour Si_nNa .

Nous avons également étudié la possibilité de stabiliser une cage Si_n en introduisant un alcalin à l'intérieur.

Abstract :

In this work, we have investigated the electronic and structural properties of neutral and cationic clusters $\text{Si}_n\text{M}_p^{(+)}$, where M is the alkali (Li, Na or K). The calculations were carried out in the framework of the density functional theory (DFT).

Binding energies, adiabatic and vertical ionization potentials as well as dipole moments and static dipolar polarizabilities have been calculated. The structure of Si_nM_p keeps the frame of the corresponding Si_n cluster unchanged, metal atoms being adsorbed at the surface. In the geometrical structure of Si_nM_2 clusters, the second metal atom is located far from the first one due to the electrostatic repulsion between the positive charges on metal. The valence s electron of the alkali is transferred to the LUMO of Si_n , and the electronic structure of Si_nM_p corresponds to that of $\text{Si}_n^{p-} + p\text{M}^+$. The transfer of about one electron from the metal atom to the silicon cluster creates charges and leads to a dipole moment. We compare our results with the experimental data concerning the potential ionization.

We predict the alkali-encapsulating Si clusters, where the alkali atoms are encapsulated in silicon cage.