



**HAL**  
open science

# Réponse optique d'agrégats d'argent : excitations plasmoniques et effets de l'environnement

Romain Schira

► **To cite this version:**

Romain Schira. Réponse optique d'agrégats d'argent : excitations plasmoniques et effets de l'environnement. Optique [physics.optics]. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1162 . tel-01955509

**HAL Id: tel-01955509**

**<https://theses.hal.science/tel-01955509v1>**

Submitted on 14 Dec 2018

**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.



N° d'ordre NNT : 2018LYSE1162

## THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de  
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED52  
Physique et Astrophysique de Lyon  
Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 05/10/2018, par :  
**Romain Schira**

---

# Réponse optique d'agrégats d'argent : excitations plasmoniques et effets de l'environnement

---

Devant le jury composé de :

Thomas Niehaus, Professeur des Universités, Université Claude Bernard Lyon 1	Président
Hans-Christian Weissker, Chargé de Recherche CNRS, Université Aix-Marseille	Rapporteur
Phuong Mai Dinh, Professeure des Universités, Université Paul Sabatier Toulouse 3	Rapporteuse
Aurélié Perrier, Maître de Conférences, Chimie Paris Tech	Examinatrice
Jean Lermé, Directeur de Recherche CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1	Examinateur
Franck Rabilloud, Maître de Conférences, Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur de thèse



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

**M. le Professeur Frédéric FLEURY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

## **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

## **COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE





# Remerciements

Je voudrais commencer par remercier mon directeur de thèse, Franck Rabilloud, pour m'avoir donné l'opportunité d'entreprendre des travaux de recherche ainsi que pour sa disponibilité et son implication en tant qu'encadrant. Je tiens également à remercier les rapporteurs et membres du jury, Hans-Christian Weissker, Phuong Mai Dinh, Aurélie Perrier, Thomas Niehaus, et Jean Lermé, d'avoir pris le temps de se familiariser avec mes travaux de thèse et d'être venus assister à ma soutenance.

Je souhaite aussi adresser mes remerciements aux membres de l'équipe physico-chimie théorique de l'Institut Lumière Matière, Abdul Rahman Allouche, Claire Loison, Pierre Mignon et Marie-Christine Bacchus pour m'avoir accueilli durant trois ans et avoir contribué au bon déroulement de ma thèse. Je remercie également les membres de l'ANR FIT SPRINGS ainsi que Wolfgang Harbich pour m'avoir permis de bénéficier d'avis spécialisés sur de nombreux aspects de mes travaux de thèse.

Je tiens également à remercier la direction et les membres du service administratif de l'Institut Lumière Matière, ainsi que les membres du service informatique et le personnel d'entretien qui ont veillé quotidiennement à offrir de bonnes conditions de travail. Je souhaiterais exprimer ma reconnaissance envers le secrétariat et les membres de l'école doctorale de physique et astrophysique de Lyon. Je remercie aussi les centres de calcul IDRIS et PSMN, qui m'ont donné accès aux ressources informatiques nécessaires aux modélisations présentées dans ce document.

Enfin, je remercie ma famille, mes amis, notamment ceux que j'ai rencontré sur le campus de la Doua, Martin, Nicolas, Mehdi, Cassandre, Xavier, Tahar, Ludmila, Aurélien, Antonin, ainsi que Lucie, pour tout, et le reste aussi.

Je remercie également les lecteurs de ce document, en espérant qu'ils apprécient le parcourir.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Les agrégats métalliques : caractéristiques et réponse optique</b>	<b>15</b>
1.1 Évolution des propriétés en fonction de la taille . . . . .	16
1.1.1 Structure électronique . . . . .	16
1.1.2 Propriétés optiques . . . . .	18
1.2 Modèles classiques du plasmon . . . . .	19
1.2.1 Réponse des électrons libres . . . . .	19
1.2.2 Réponse dans l'approximation quasi-statique . . . . .	23
1.3 Résultats expérimentaux . . . . .	25
1.4 Références . . . . .	31
<b>2 Méthodes théoriques</b>	<b>37</b>
2.1 Hamiltonien moléculaire . . . . .	37
2.2 L'approche Hartree-Fock . . . . .	39
2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	42
2.3.1 Fondements de la DFT . . . . .	43
2.3.2 L'approche Kohn-Sham . . . . .	44
2.3.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation . . . . .	46
2.3.4 Les bases atomiques . . . . .	48
2.3.5 Procédures SCF . . . . .	49
2.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps . . . . .	50
2.4.1 Fondements de la TDDFT . . . . .	50
2.4.2 Équation de Kohn-Sham dépendante du temps . . . . .	52
2.4.3 Théorie de la réponse linéaire . . . . .	53
2.4.4 L'approche de Casida . . . . .	56

2.4.5	Validation et limites de la TDDFT . . . . .	62
2.5	Références . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Agrégats d'argent en phase gazeuse</b>	<b>67</b>
3.1	Méthodologie . . . . .	67
3.2	Géométrie . . . . .	69
3.3	Spectres d'absorption en phase gazeuse . . . . .	69
3.4	Dépendance en taille . . . . .	75
3.5	Références . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Caractérisation des excitations électroniques</b>	<b>85</b>
4.1	Identification d'excitations plasmoniques . . . . .	85
4.1.1	Indice plasmonique généralisé . . . . .	88
4.1.2	Carte de contribution des transitions . . . . .	89
4.2	Analyse d'excitations plasmoniques . . . . .	93
4.2.1	Différence de densité . . . . .	93
4.2.2	Densité de transition, électron et trou . . . . .	94
4.2.3	Contribution des différentes couches d'orbitales . . . . .	97
4.2.4	Recouvrement spatial d'orbitales . . . . .	98
4.3	Icosaèdres d'argent, d'or et de cuivre . . . . .	100
4.3.1	$\text{Ag}_{55}^+$ et agrégat creux . . . . .	100
4.3.2	$\text{Cu}_{55}$ et $\text{Au}_{55}$ . . . . .	103
4.4	Références . . . . .	108
<b>5</b>	<b>Agrégats d'argent dans des matrices de gaz rare</b>	<b>111</b>
5.1	Méthodologie . . . . .	112
5.2	Résultats . . . . .	113
5.2.1	Agrégat $\text{Ag}_{20}$ dans Ne, Ar, Kr, Xe . . . . .	113
5.2.2	Agrégats $\text{Ag}_n$ dans du néon . . . . .	116
5.2.3	Petits agrégats . . . . .	117
5.3	Références . . . . .	120
<b>6</b>	<b>Agrégats oxydés et agrégats dans des matrices de silice</b>	<b>123</b>
6.1	Agrégats d'argent oxydés . . . . .	123
6.1.1	Structure géométrique et électronique . . . . .	123
6.1.2	Réponse optique . . . . .	127

6.2	Agrégats dans des matrices d'oxyde . . . . .	132
6.2.1	Modélisation de la matrice . . . . .	133
6.2.2	Spectres de $\text{Ag}_8$ et $\text{Ag}_{20}$ dans une matrice de silice . . . . .	134
6.2.3	Analyse des excitations . . . . .	137
6.3	Références . . . . .	140
	<b>Conclusion</b>	<b>143</b>



# Introduction

Les agrégats métalliques ont des propriétés spécifiques, différentes à la fois des atomes individuels qui les composent, et des matériaux à l'échelle macroscopique. Les caractéristiques de ces systèmes peuvent varier énormément en fonction de leur taille, forme, composition et environnement. Cette grande variabilité en fait des objets de choix pour les analyses physiques et chimiques, si bien que l'étude de ces systèmes est devenue au cours des dernières décennies un domaine de recherche particulièrement actif. L'une des spécificités remarquables des agrégats métalliques concerne leur réponse optique ; des plasmons de surface localisés peuvent être générés sur ces systèmes.

La mécanique et l'électromagnétisme classiques permettent d'appréhender le phénomène de plasmon. Ces modèles se révèlent pertinents en ce qui concerne la modélisation de plasmons sur de gros agrégats métalliques, dont la taille atteint plusieurs nanomètres. Ces modèles sont cependant inappropriés lorsque l'on souhaite étudier le phénomène de plasmon sur des petits agrégats, composés de quelques atomes ou quelques dizaines d'atomes seulement, pour lesquels les effets quantiques jouent un rôle prépondérant et ne peuvent pas être ignorés. L'étude théorique des agrégats métalliques de petite taille nécessite l'utilisation de méthodes sophistiquées et très coûteuses d'un point de vue calculatoire. Le coût de ces méthodes quantiques est tel que leur utilisation a longtemps été limitée à l'étude d'agrégats composés de quelques atomes seulement. D'un point de vue expérimental, l'étude de ces agrégats est également complexe. Ces systèmes sont peu stables, et ont rapidement tendance à s'évaporer, se sublimer, ou au contraire s'agglomérer. Les expérimentateurs doivent stabiliser les agrégats, souvent dans des matrices de gaz rare ou d'oxyde, afin de pouvoir mesurer leurs propriétés optiques. Or, ces matrices ont un effet non négligeable sur la réponse optique des agrégats, et l'on ne peut remonter aux propriétés intrinsèques de ces systèmes sans comprendre finement les effets induits par l'environnement. Lorsque notre travail sur le phénomène de plasmon dans des agrégats d'argent composés de quelques dizaines ou centaines d'atomes a débuté, très peu de données théoriques et expérimentales étaient disponibles. C'est pourtant dans cette gamme de tailles que les propriétés des agrégats sont les plus intéressantes d'un point de vue physique. Ce sont sur ces systèmes que l'on assiste au développement d'une réponse plasmonique. Le développement des méthodes de calculs quantiques et de récentes mesures spectroscopiques réalisées sur des agrégats triés en taille nous permettent aujourd'hui de mieux appréhender ces systèmes et d'étudier leur réponse optique.



Nous avons choisi de nous intéresser principalement aux agrégats d'argent. Les atomes de métaux nobles, l'or, le cuivre et l'argent, ont la spécificité d'avoir une bande  $d$  complète très proches énergétiquement de leur électron de valence. La bande  $d$  jouxtant l'électron de valence des métaux nobles ajoute un degré de complexité supplémentaire par rapport aux alcalins dont les propriétés plasmoniques ont été très étudiées. D'un point de vue fondamental, les agrégats de métaux nobles sont particulièrement attrayant, car la détermination de leur structure électronique et de leurs propriétés optiques nécessitent une description correcte de la bande  $d$  et des couplages entre cette bande et les électrons de valence. La méthode théorique et les paramètres que nous avons utilisés pour étudier les propriétés optiques d'agrégats nous permettent de modéliser explicitement tous ces électrons ainsi que les détails de la structure géométrique afin de sonder la réponse optique d'agrégats d'argent avec un haut degré de précision et de caractériser le phénomène de plasmon.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente les spécificités des agrégats de métaux nobles. Nous expliciterons les différents modèles issus de la mécanique et de l'électromagnétisme classiques qui décrivent le phénomène de plasmon. Nous montrerons également des spectres expérimentaux relatifs à la réponse optique d'agrégats d'argent.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des méthodes théoriques que nous avons utilisées pour notre étude. Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et de sa version dépendante du temps (TDDFT) seront exposées.

Le chapitre trois présente les résultats que nous avons obtenus sur des agrégats en phase gazeuse. Nous présenterons la méthodologie suivie ainsi que les structures géométriques des agrégats étudiés. Nous verrons que notre méthode permet de reproduire les spectres d'absorption d'agrégats d'argent avec une bonne précision, et que nos calculs nous permettent de retrouver un remplissage électronique obéissant au modèle en couches. Nous discuterons ensuite des effets de ce remplissage électronique sur la réponse plasmonique des agrégats.

Le quatrième chapitre concerne la caractérisation des excitations électroniques dans le cadre de la TDDFT. Nous verrons qu'il est possible de connaître le caractère plasmonique d'une excitation, et ainsi de distinguer un mouvement collectif quantique d'une excitation individuelle.

Le cinquième chapitre est consacré à la modélisation des effets induits par une matrice de gaz rare sur la réponse optique des agrégats. Certains expérimentateurs encapsulent des agrégats dans des matrices de gaz rare afin de pouvoir mesurer leurs propriétés optiques. Comprendre le rôle de ces matrices sur la réponse optique des agrégats est crucial pour remonter aux propriétés intrinsèques des agrégats. Nous présenterons une méthodologie permettant de reproduire les effets de telles matrices sur la réponse optique de ces systèmes.

Le sixième chapitre donne une description de l'oxydation et de son effet sur la réponse optique des agrégats. Cette discussion servira de préambule pour l'analyse de spectres d'absorption mesurés sur des agrégats d'argent piégés dans des matrices d'oxyde. Nous discuterons également des changements induits sur la réponse optique par une matrice de silice et présenterons une méthode permettant de modéliser une telle matrice.



# Les agrégats métalliques : caractéristiques et réponse optique

Les propriétés optiques remarquables des agrégats de métaux nobles sont utilisées depuis des siècles. Dès l'antiquité, le phénomène de résonance plasmon a été exploité afin de fabriquer des verres de différentes couleurs. La maîtrise et les connaissances des propriétés optiques de ces systèmes sont cependant restées entièrement empiriques jusqu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle. En 1908 Gustav Mie a ouvert la voie à l'étude du phénomène de plasmon de surface localisé en étudiant la diffusion et l'absorption d'ondes électromagnétiques sur des sphères métalliques de taille nanométrique situées dans un milieu diélectrique[1]. Depuis cette date, de nombreux travaux visant à décrire et à mesurer la réponse optique de ces objets ont été entrepris. Les particules composées de plusieurs dizaines de milliers d'atomes de métaux nobles ou plus sont désormais décrites de manière relativement précise, permettant le développement d'un grand nombre d'applications.

L'utilisation des propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles s'est développée dans des domaines très variés[2]. Différentes applications concernent le secteur de la santé. La sensibilité de la réponse optique des agrégats en fonction de l'environnement dans lequel ils évoluent permet de faire de l'imagerie médicale[3], et de détecter des biomolécules[4]. Des traitements contre le cancer sont également développés : des agrégats métalliques peuvent être placés dans des tissus cancéreux, puis chauffés à distance par des ondes électromagnétiques afin de détruire les cellules situées dans leur voisinage[5, 6]. Des agrégats métalliques sont aussi utilisés pour la méthode d'identification et de caractérisation appelée Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). L'intensification du champ électromagnétique à proximité des agrégats métalliques soumis à une fréquence proche de leur résonance plasmon permet d'augmenter sensiblement l'intensité des pics de diffusion Raman des molécules situées proches des agrégats, facilitant ainsi l'identification de ces signaux[7, 8, 9]. Des applications se développent également dans le domaine de la production d'énergie. Des panneaux photovoltaïques contenant des nanoparticules métalliques sont mis au point, la grande sensibilité optique des agrégats de métaux nobles dans la gamme d'énergie UV-Visible, qui correspond au maximum d'émission du Soleil, permet d'augmenter le rendement de la conversion énergétique[10].

Une compréhension fine du phénomène de plasmon, et des paramètres qui conditionnent la réponse optique des agrégats de métaux nobles, est nécessaire pour la conception et l'optimisation d'applications basées sur les spécificités optiques de ces systèmes. Les applications listées ci-dessus utilisent des agrégats de plusieurs nanomètres de diamètre. Lorsque la taille diminue, les propriétés des agrégats sont plus complexes à décrire, limitant de fait le développement d'applications. Les modèles classiques et semi-classiques ne permettent pas de décrire avec précision ces petits systèmes, où les effets quantiques sont prédominants. L'étude des propriétés optiques des petits agrégats de métaux nobles est ainsi un défi d'un point de vue théorique, et pourrait potentiellement ouvrir la voie à de nouvelles applications.

Afin de présenter les spécificités optiques des agrégats de métaux nobles, nous allons, dans ce chapitre, discuter de l'évolution de la structure électronique et des caractéristiques optiques en fonction de la taille des systèmes. Nous expliciterons ensuite différents modèles classiques décrivant le phénomène de plasmon sur des nanoparticules. Enfin, nous discuterons des principaux résultats expérimentaux relatifs aux propriétés optiques d'agrégats de métaux nobles, dans des gammes de taille allant de l'atome unique à plusieurs millions d'atomes.

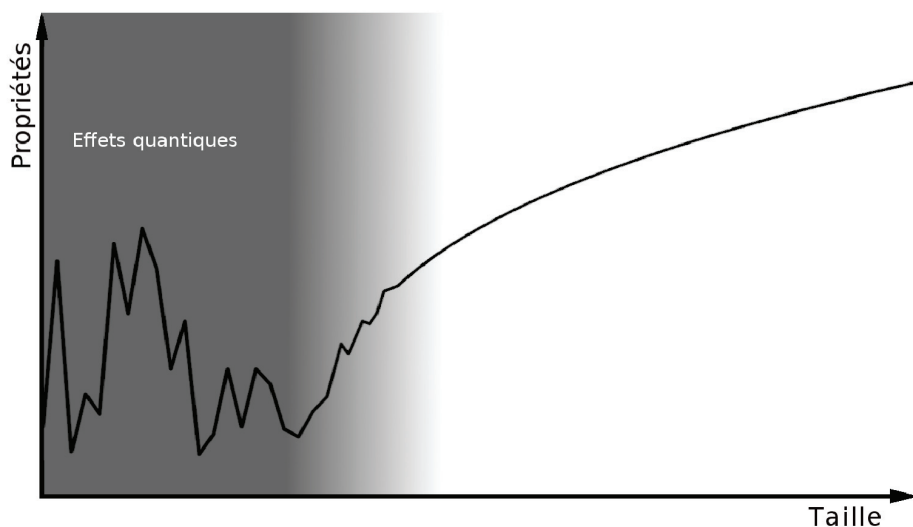
### 1.1 Évolution des propriétés en fonction de la taille

L'évolution des propriétés physiques des agrégats en fonction de leur taille est schématisée dans la figure 1.1. Deux régimes sont visibles sur cette figure. Aux grandes tailles, les agrégats ont des propriétés qui tendent de manière monotone vers celles du matériau massif, l'évolution des propriétés des agrégats dans cette gamme de taille est régie par le ratio surface sur volume. Aux petites tailles, pour des systèmes composés de quelques atomes ou de quelques dizaines d'atomes, les effets quantiques sont prédominants ; les propriétés sont très fluctuantes avec le nombre d'atomes, et chaque agrégat constitue un système aux propriétés uniques.

#### 1.1.1 Structure électronique

Les atomes de cuivre, d'argent et d'or possèdent des structures électroniques  $(n-1)d^{10}ns^1$ , avec  $n = 4, 5$  et  $6$  respectivement. Cela leur confère une complexité intermédiaire entre celle des alcalins et celle des métaux de transition (couche  $d$  ouverte).

Les atomes alcalins ont la spécificité d'avoir un unique électron de valence très éloigné énergétiquement des autres électrons et occupant une orbitale ayant une grande extension spatiale. De nombreux travaux expérimentaux et théoriques, portant sur les structures géométriques[11, 12], la stabilité[13, 14], et les propriétés optiques[15, 16] des agrégats alcalins ont été réalisés. Ces études montrent que les approches modélisant les agrégats

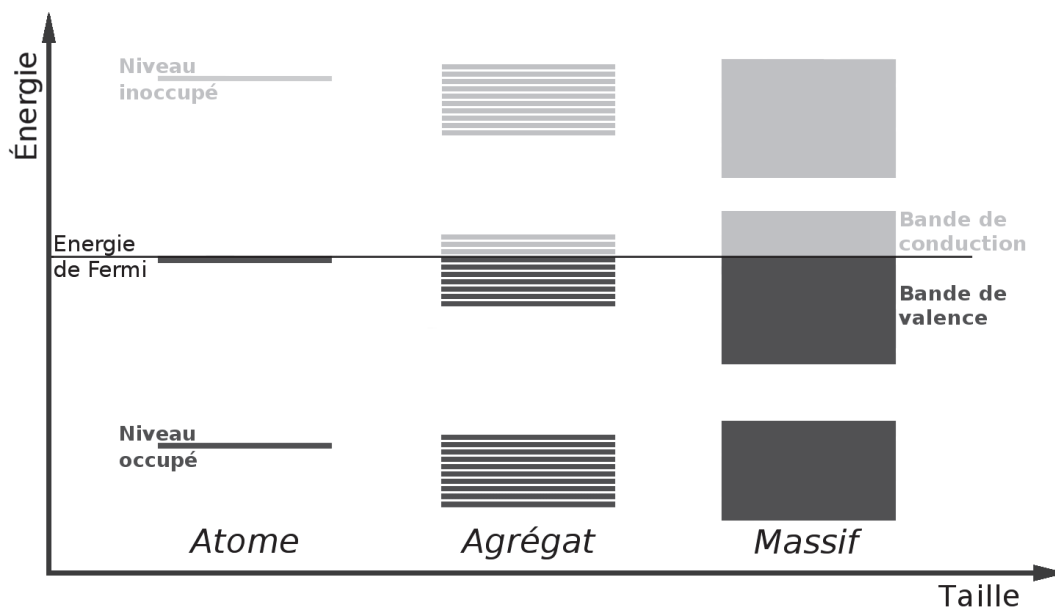


**FIGURE 1.1:** Schéma de l'évolution des propriétés physiques d'un agrégat en fonction de sa taille. Les agrégats de petite taille ont des propriétés régies par des phénomènes quantiques. Pour les gros agrégats, les propriétés évoluent en fonction du ratio surface sur volume, et tendent vers celles du matériau massif lorsque la taille augmente.

alcalins en découplant les électrons de valence des autres électrons sont globalement pertinentes[17]. D'un point de vue fondamental, l'étude des agrégats de cuivre, d'argent et d'or se place dans la continuité des travaux portant sur les agrégats alcalins. Ces éléments partagent en effet la spécificité d'avoir une structure électronique finissant par un électron de valence  $s$ . Cependant, pour les métaux nobles, la proximité énergétique de la bande  $d$  ne permet plus le simple découplage entre les électrons de valence et les électrons de cœur. L'argent est, parmi ces trois éléments, celui qui est le plus proche des alcalins. Les atomes d'argent ont en effet une bande  $d$  et  $s$  espacées d'environ 4 eV, alors que cet écart énergétique n'est que de 2 eV environ pour le cuivre et l'or.

La description des propriétés physiques des nanoparticules passe par la connaissance de leur structure électronique qui diffère à la fois de celles des atomes et de celles du matériau massif, comme illustré dans la figure 1.2. Tous les agrégats composés d'éléments métalliques n'ont pas forcément un comportement métallique. Certains systèmes ont des niveaux électroniques de part et d'autre de l'énergie de Fermi trop espacés pour que les fluctuations thermiques permettent aux électrons de franchir cet intervalle.

Depuis quelques décennies, les approches et les modèles conçus pour déterminer la structure électronique des nano-objets métalliques se sont multipliés. De par leur taille intermédiaire, les agrégats peuvent être considérés soit comme de petits solides, soit comme des grosses molécules. Cela a donné naissance à deux types d'approches : les approches dites top-down (descendante) et bottom-up (ascendante). Les approches top-down sont issues du domaine de la physique des solides. Les nano-objets sont décrits



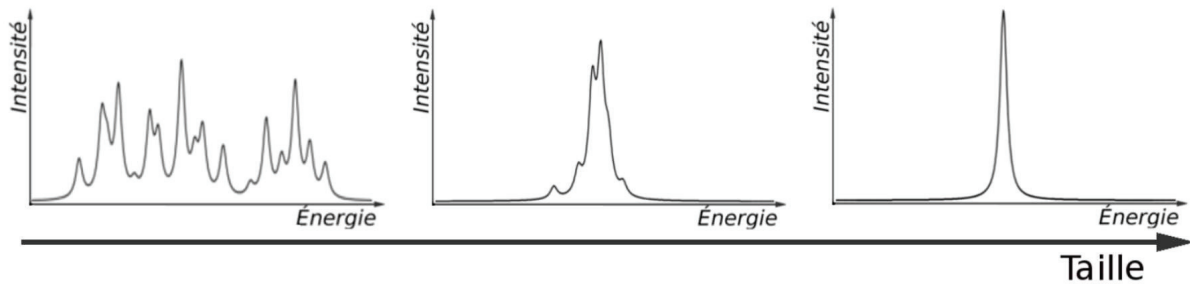
**FIGURE 1.2:** Schéma de l'évolution de la densité d'états électroniques d'un système métallique en fonction de sa taille. Les atomes ont une structure électronique composée de niveaux discrets. Cette structure tend vers un continuum quand la taille du système augmente.

et étudiés en adaptant des modèles décrivant initialement des solides à des objets ayant un rapport surface sur volume non négligeable. Ce type d'approches se prête mieux à la description des gros agrégats que des petits. Dans les petits agrégats, chacun des atomes ressent un potentiel différent, qui dépend de sa position et de son voisinage. Ce type de détail est généralement occulté par les approches top-down. Les approches dites bottom-up proviennent du domaine de la physique moléculaire. Les équations des modèles moléculaires peuvent, à de rares exceptions près, être résolues uniquement de manière numérique via différentes approximations. Faire des prédictions précises sur des systèmes de grande taille par le biais de calculs moléculaires reste un défi, limitant les méthodes bottom-up à l'étude de petits agrégats.

### 1.1.2 Propriétés optiques

La réponse optique des agrégats métalliques dépend de leur taille. Cette dépendance est illustrée sur la figure 1.3. Les petits agrégats ont des spectres d'absorption de type moléculaire. On qualifie de moléculaires les spectres composés de raies d'intensités variables, réparties sur un large domaine spectral. Les gros agrégats ont des réponses optiques plasmoniques, caractérisées par une absorption très intense répartie dans une petite gamme d'énergie. Pour les métaux nobles, cette réponse se situe dans le domaine UV-Visible. Pour les agrégats de taille intermédiaire, la réponse optique a des caractéristiques à la fois moléculaires et plasmoniques. On peut les interpréter comme des spectres moléculaires dont les raies sont réparties dans un domaine spectral restreint, ou alors comme des

réponses plasmoniques fragmentées et élargies.



**FIGURE 1.3:** Schéma de l'évolution des propriétés optiques d'un agrégat métallique en fonction de sa taille. Les agrégats de petite taille ont des réponses optiques de type moléculaire. Les gros agrégats ont des réponses plasmoniques.

## 1.2 Modèles classiques du plasmon

Plusieurs types d'excitations plasmoniques sont référencés dans la littérature : les plasmons de volume, les plasmons de surface, et les plasmons de surface localisés. Afin de clarifier les distinctions faites entre ces trois types de plasmons, nous nous proposons d'introduire les modèles qui les décrivent. Ces modèles proviennent de l'électromagnétisme et de la mécanique classiques. Pour des présentations plus complètes de ces modèles, voir les références[18, 19, 20].

### 1.2.1 Réponse des électrons libres

Dans le modèle de Drude[18], les électrons de valence des métaux sont décrits comme un gaz d'électrons libres, évoluant dans un potentiel constant représentant les cations. Les détails du potentiel et des interactions électron-électron ne sont pas pris en compte.

Considérons un gaz d'électrons soumis à une onde électromagnétique d'amplitude  $E_0$ , de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , et de fréquence  $\frac{\omega}{2\pi}$ . On suppose que le champ est uniforme.

Le mouvement des électrons est déterminé par l'équation :

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\vec{r}}{dt} = -e \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (1.1)$$

où  $m_e$  est la masse des électrons, et  $e$  leur charge électrique. Le facteur  $\gamma$  régit l'amortissement du mouvement ; ce système relaxe avec un temps caractéristique  $\tau = 1/\gamma$ . Le mouvement des électrons est solution de l'équation (1.1) :

$$\vec{r}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (1.2)$$



La polarisation induite dans le système par ce déplacement de charges est définie par :

$$\vec{P}_{ind}(t) = -\rho e \vec{r}(t) = -\frac{\rho e^2}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (1.3)$$

où  $\rho$  est la densité électronique du système. La susceptibilité, aussi appelée fonction réponse et notée  $\chi(\omega)$ , est définie par :

$$\vec{P}_{ind}(t) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (1.4)$$

Le terme  $\epsilon_0$  représente la permittivité diélectrique du vide. Connaître  $\chi(\omega)$  permet de calculer la polarisation induite dans le système en fonction de la pulsation du champ extérieur.

Le déplacement électrique, noté  $\vec{D}(t)$ , s'obtient en additionnant la polarisation induite dans le système,  $\vec{P}_{ind}(t)$ , à la polarisation de l'onde,  $\vec{P}_{champ}(t) = \epsilon_0 \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ . On peut ainsi écrire :

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \vec{E}_0 e^{-i\omega t} - \frac{\rho e^2}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (1.5)$$

On a par définition :

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (1.6)$$

où  $\epsilon(\omega)$  est la permittivité diélectrique relative du système. Les équations (1.4), (1.5) et (1.6) permettent de relier la fonction réponse et la permittivité relative via la relation  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$ .

D'après les équations (1.5) et (1.6), on peut exprimer la permittivité relative comme :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\rho e^2}{\epsilon_0 m_e (\omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (1.7)$$

On note :

$$\omega_p^2 = \frac{\rho e^2}{\epsilon_0 m_e}, \quad (1.8)$$

et on nomme  $\omega_p$  « fréquence plasma des électrons libres » [18]. On peut écrire :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1.9)$$

avec

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (1.10)$$

## 1.2. MODÈLES CLASSIQUES DU PLASMON

---

Si  $\omega \gg \gamma$ , alors l'amortissement du mouvement des charges est faible. La permittivité relative d'un système peu amorti peut ainsi être approximée par :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1.11)$$

Lorsque  $\omega = \omega_p$ , on a  $\epsilon(\omega_p) = 0$  et  $\chi(\omega_p) = -1$ . À cette fréquence, la relation (1.6) nous permet d'écrire  $\vec{D}(t) = \vec{0}$ . On a donc :

$$\vec{P}_{ind}(t) = -\vec{P}_{champ}(t). \quad (1.12)$$

Ainsi, avec  $\omega = \omega_p$ , les électrons ont une polarisation dont l'intensité est identique, et la phase opposée, à celle du champ électromagnétique causant l'oscillation. L'oscillation de charges associée à cette fréquence est appelée *plasmon de volume*.

Il est instructif de partir des équations de Maxwell afin de comprendre comment les plasmons de volume peuvent être obtenus.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (1.13) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (1.15)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.14) \quad \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (1.16)$$

avec  $\vec{B}$  représentant le champ magnétique,  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide et  $\vec{j}$  la densité de courant. En notant  $\vec{v}$  la vitesse des charges, et  $\sigma$  la conductivité, on a, par définition de la densité de courant :

$$\vec{j} = -\rho e \vec{v} = \frac{\partial \vec{P}_{ind}}{\partial t} = \sigma \vec{E}. \quad (1.17)$$

Notons qu'un développement de l'équation (1.17) et des égalités (1.5) et (1.6) nous permet d'exprimer la permittivité diélectrique relative en fonction de la conductivité. On peut ainsi écrire les relations :

$$\vec{P}_{ind} = \frac{i\sigma}{\omega} \vec{E}, \quad (1.18)$$

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega}. \quad (1.19)$$

En utilisant les relations (1.14) et (1.16), on arrive à l'équation relative à la propagation des ondes électromagnétiques :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}.\end{aligned}\quad (1.20)$$

En considérant un champ électrique de la forme  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  dans un milieu homogène, avec la formule  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ , et en notant  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$  la vitesse de la lumière dans le vide, on peut écrire, à partir de l'équation (1.20), et en considérant l'égalité (1.19) :

$$\begin{aligned}-\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}) + \|\vec{k}\|^2 \vec{E} &= -\mu_0(-i\omega\sigma - \epsilon_0\omega^2)\vec{E}, \\ &= \epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}.\end{aligned}\quad (1.21)$$

Dans le cas d'une onde électromagnétique longitudinale, on a  $\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}) = \|\vec{k}\|^2 \vec{E}$ . L'équation (1.21) nous donne alors :

$$\epsilon(\omega) = 0. \quad (1.22)$$

On retrouve ainsi la valeur de la permittivité diélectrique relative associée aux plasmons de volume. Les plasmons de volume correspondent donc à des oscillations longitudinales collectives d'électrons de valence. Ces résonances ne peuvent être excitées que par des ondes longitudinales. Ils ne sont donc pas visibles en spectroscopie optique, et sont uniquement activés en utilisant des particules chargées.

Dans le cas où l'onde électromagnétique est transverse, et en considérant une interface entre un milieu isolant et un métal, une équation similaire à (1.21) donne une relation de dispersion permettant de décrire des modes propagatifs[18]. Ces ondes sont appelées *plasmons de surface propagatifs*. En raison de leur nature propagative, ces modes ne peuvent pas apparaître sur des objets nanométriques. Ainsi nous ne discuterons pas de ce type de plasmon.

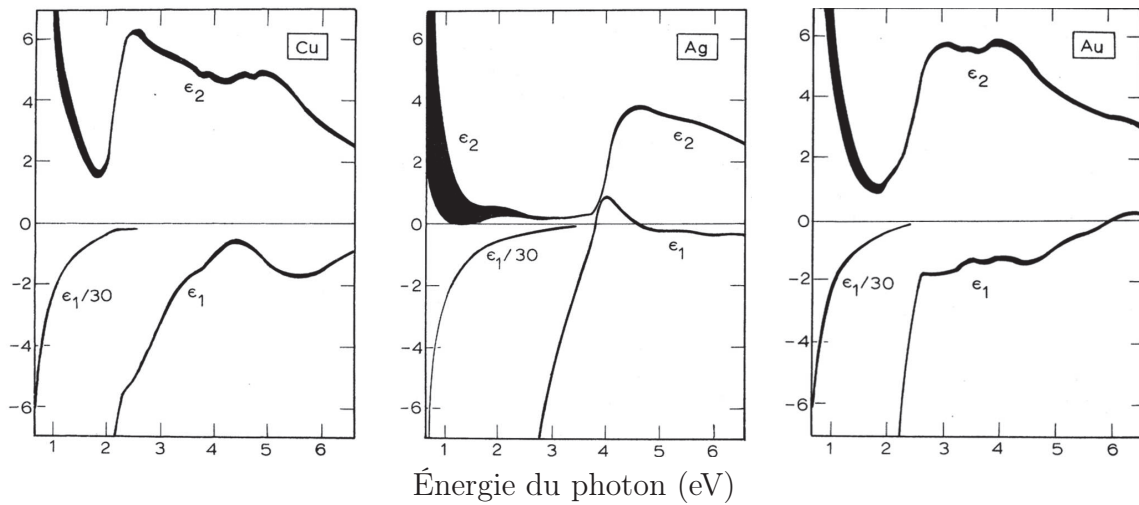
Comme nous venons de le voir, le modèle de Drude décrit de manière classique les interactions entre un gaz d'électrons et une onde électromagnétique. Ce modèle nécessite des ajustements lorsqu'on souhaite l'utiliser pour décrire des métaux nobles. Décrire ces systèmes en considérant uniquement les électrons de valence ne permet pas de donner une description satisfaisante de leur réponse optique. Les transitions inter-bandes, c'est-à-dire d'orbitales  $d$  vers des orbitales  $s$ , doivent être prises en compte.

Les transitions inter-bandes contribuent à la polarisabilité du système. La permittivité diélectrique relative des métaux nobles,  $\epsilon(\omega)$ , peut être exprimée à partir de la permittivité

provenant du modèle de Drude auquel un terme tenant compte des transitions inter-bandes,  $\epsilon^{IB}(\omega)$ , est ajouté. On écrit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^{IB}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.23)$$

La permittivité diélectrique totale  $\epsilon(\omega)$  peut être déterminé expérimentalement. La figure 1.4 montre les valeurs expérimentales de  $\epsilon(\omega)$  pour le cuivre, l'argent et l'or. Les transitions inter-bandes se manifestent notamment par une augmentation de la valeur de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative au dessus d'un seuil énergétique. En pratique  $\epsilon^{IB}(\omega)$  est déterminée en utilisant la relation (1.23) afin que  $\epsilon(\omega)$  reproduise correctement les valeurs expérimentales.



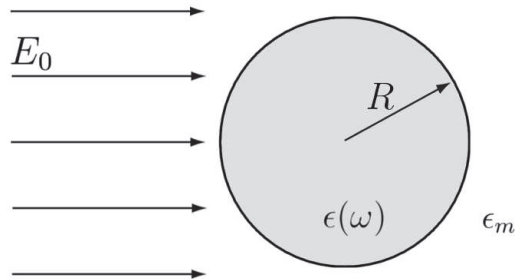
**FIGURE 1.4:** Valeurs expérimentales des permittivités diélectriques relatives réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$  en fonction de l'énergie pour le cuivre, l'argent et l'or. La largeur des traits correspond aux incertitudes. Mesures et figures réalisées par Johnson et Christy[21].

### 1.2.2 Réponse dans l'approximation quasi-statique

Les *plasmons de surface localisés* correspondent à des résonances qui peuvent être obtenues sur des particules métalliques dont la taille est inférieure à la longueur d'onde du rayonnement. L'étude de ces plasmons se fait dans le cadre de l'approximation quasi-statique, ou approximation dipolaire, qui consiste à supposer que la particule ne ressent pas les variations spatiales de l'onde électromagnétique à laquelle elle est soumise. Le champ subi par la particule peut alors être décrit comme étant un champ uniforme orienté perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde<sup>1</sup>. La surface courbe des particules permet à ces modes d'être excités par des ondes transverses, ce qui permet de les observer en spectroscopie optique.

1. Remarquons que pour les tailles qui nous intéressent ( $<150$  atomes), et pour la gamme d'énergie étudiée ( $<6$  eV), la valeur minimum du ratio longueur d'onde sur diamètre de la particule est de 140. L'approximation quasi-statique est ainsi valable pour notre étude.

Considérons une particule métallique sphérique de rayon  $R$ . On note respectivement  $\epsilon(\omega)$  et  $\epsilon_m$  les permittivités diélectriques relatives de la particule et du milieu contenant cette particule. On note  $E_0$  l'amplitude du champ électrique uniforme. Le problème considéré est illustré sur la figure 1.5.



**FIGURE 1.5:** Représentation dans le cadre de l'approximation quasi-statique d'une particule soumise à un champ électromagnétique.  $\epsilon(\omega)$  et  $\epsilon_m$  désignent respectivement les permittivités diélectriques relatives de la particule et du milieu extérieur.

La polarisabilité relie le moment dipolaire induit  $\vec{p}$  au champ électrique  $\vec{E}_0$  via la relation  $\vec{p} = \alpha \vec{E}_0$ . On peut montrer[22] que la polarisabilité de la sphère, notée  $\alpha$ , s'écrit sous la forme :

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}. \quad (1.24)$$

La polarisabilité est maximale lorsque  $|\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m|$  est minimal. La condition donnant le maximum de la polarisabilité s'écrit :

$$Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m. \quad (1.25)$$

L'équation (1.25) est appelée condition de Fröhlich[18]. Pour une sphère métallique dont les électrons peuvent être décrits par le modèle de Drude, la valeur de la permittivité diélectrique est approximée par l'équation (1.11). On en déduit que la polarisabilité de la sphère est maximale pour la valeur  $\omega = \omega_s$  telle que :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}}. \quad (1.26)$$

L'énergie de la résonance plasmon dépend du milieu environnant la particule métallique à travers la permittivité diélectrique du milieu  $\epsilon_m$ . Lorsque cette permittivité augmente, l'énergie de la résonance se décale vers les basses énergies. Pour un agrégat d'argent dans le vide  $\omega_s$  vaut environ 5.2 eV.

Notons que la résonance dépend de la forme des particules. Pour des particules non sphériques, la perte de symétrie provoque la fragmentation des résonances plasmons[19]. Des formules analytiques existent pour calculer les énergies auxquelles ont lieu les plasmons sur des particules de forme ellipsoïdale[20, 23]. D'autres modèles issus de

l'électromagnétisme classique utilisant des méthodes numériques permettent de calculer les résonances plasmons pour des particules possédant des formes relativement complexes (cubique, triangulaire, octaédriques...)[24, 25]

Lorsque la valeur du rapport longueur d'onde sur diamètre de la particule se rapproche de l'unité, les effets induits par les différences de phase due à l'extension spatiale de la particule doivent être pris en compte. Une approche électrodynamique plus rigoureuse est alors nécessaire. La théorie de Mie[1], explicitée dans les références[19, 20], permet de prendre en compte les effets causés par les différences de phase sur des particules sphériques. Dans cette théorie, les champs induits et rayonnés sont exprimés comme une somme d'harmoniques vectorielles. Les modes apparaissant via ce développement constituent de nouvelles résonances plasmons. L'approximation quasi-statique, qui néglige les différences de phase, consiste à ne prendre que le premier terme de ce développement.

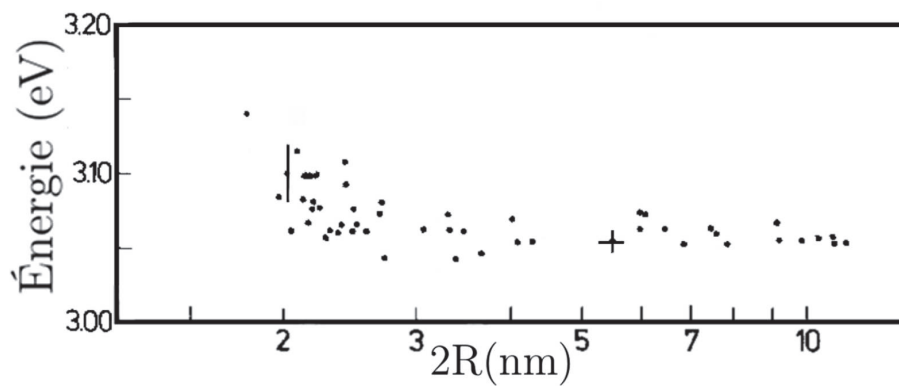
## 1.3 Résultats expérimentaux

Cette partie est dédiée à la présentation de spectres d'absorption réalisés sur des agrégats de métaux nobles, et publiés avant le début de ce travail. Nous nous restreindrons à des gammes de tailles allant de quelques dizaines de nanomètre à quelques Ångström, soit des agrégats composés de quelques millions à quelques atomes seulement. Des résultats obtenus plus récemment par des équipes avec lesquelles nous avons collaboré seront présentés dans la partie résultats du manuscrit.

Il existe de nombreux procédés permettant de fabriquer des objets nanométriques. Ces procédés sont généralement complexes, aussi nous n'en donnerons ni une description détaillée, ni une liste exhaustive. Il est possible de synthétiser des agrégats par voie chimique. Cela permet d'obtenir des nanoparticules de formes diverses[26, 27, 28] et d'avoir un certain contrôle sur leur dispersion en taille[29]. Les approches chimiques consistent généralement à réduire des sels en présence de molécules stabilisantes[30]. Un grand nombre de procédés utilisant ce principe existent, et diffèrent par les solvants, réducteurs, et molécules utilisés pour stabiliser les agrégats. Il est également possible de contrôler ces réactions et ainsi les agrégats générés en intervenant directement sur les conditions dans lesquelles elles se déroulent[31, 32]. Des approches basées sur des procédés biochimiques existent également, et permettent de générer des agrégats en utilisant des bactéries[33] ou des plantes[34]. Il est aussi possible de fabriquer des nanoparticules métalliques par voie physique[17]. Des faisceaux laser, d'ions, ou encore de l'énergie thermique peuvent être utilisés pour arracher de la matière à des échantillons métalliques massifs, afin d'obtenir des agrégats en phase gazeuse[35]. En phase gazeuse, les agrégats ont rapidement tendance à se dissocier, s'évaporer, ou s'agglomérer[36]. Pour stabiliser les agrégats synthétisés par voie physique, les expérimentateurs les piègent dans des matrices solides inertes.

Des mesures spectroscopiques réalisées sur des ensembles d'agrégats de quelques

nanomètres et stabilisés dans des matrices d'oxyde, d'alumine ou de silice, ou déposés sur des films, montrent un décalage de la résonance plasmon vers les hautes énergies lorsque la taille des agrégats diminue. Pour des nanoparticules d'argent de 10 à 2 nm de diamètre stabilisées dans de la silice, la réponse optique se décale d'environ 0.1 eV vers le bleu[37]. Ce décalage est illustré sur la figure 1.6. Un décalage de 0.5 eV a été mesuré avec la technique Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)<sup>2</sup> sur des nanoparticules d'argent de 26 à 3.5 nm déposées sur un substrat de nitrure de silicium[40]. D'autres mesures EELS ont révélé un décalage similaire, estimé à 0.6 eV, sur des agrégats d'argent de 2 à 22 nm déposés sur des substrats de silice[41]. Cette dernière étude a cependant été contestée dans la littérature[42] car les analyses et comparaison de la position des plasmons ne tiennent pas compte des interactions entre les agrégats et le substrat sur lequel ils sont déposés.



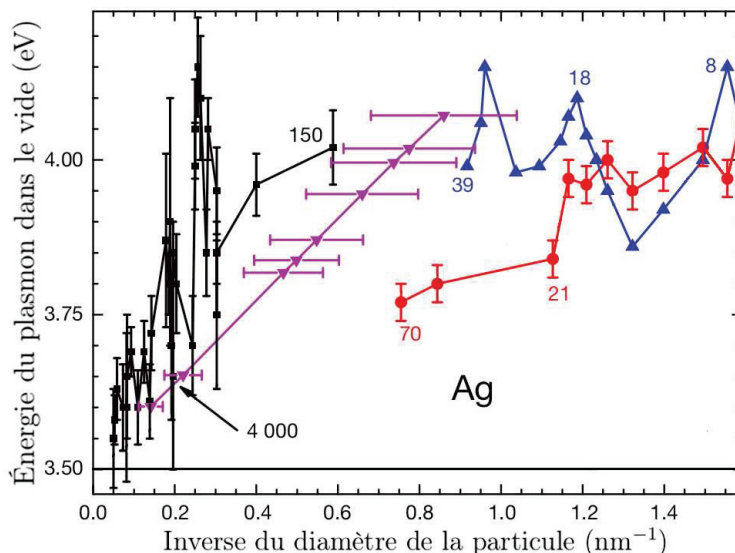
**FIGURE 1.6:** Position de la résonance plasmon en fonction du diamètre de l'agrégat d'argent stabilisés dans de la silice. Lorsque la taille des agrégats diminue, la résonance plasmon est décalée vers les hautes énergies. Mesures et figure réalisées par Genzel, Martin et Kreibig[37].

La figure 1.7 donne les positions mesurées de la résonance plasmon obtenues avec divers dispositifs expérimentaux sur des agrégats d'argent de différentes tailles. On voit sur cette figure que la position du plasmon évolue de manière monotone pour les grandes tailles et qu'elle oscille pour les petites tailles.

Des mesures de spectroscopie optique sur de petits agrégats de métaux nobles, contenant quelques atomes ou quelques dizaines d'atomes, triés en tailles à l'aide d'un spectromètre de masse et stabilisés dans des matrices de gaz rare à basse température (5-10K) sont disponibles dans la littérature[44, 46, 47]. Les spectres d'absorption obtenus dans des matrices de gaz rare montrent que l'ajout ou le retrait d'un atome à un agrégat composé de

2. Les mesures EELS s'effectuent en envoyant des électrons avec une énergie cinétique connue sur des nanoparticules déposées sur une surface. On peut déterminer l'énergie d'excitation d'une nanoparticule en mesurant l'énergie de l'électron après qu'il ait interagi avec celle-ci. Cette technique spectroscopique est intéressante car elle donne des résultats complémentaires aux mesures optiques. La technique EELS permet aussi de faire des mesures sur des particules uniques[38], et ce jusqu'à des tailles de l'ordre de 2 nm de diamètre[39]. Utiliser des électrons permet également d'activer les résonances plasmons de volume, non visibles en spectroscopie optique[18].



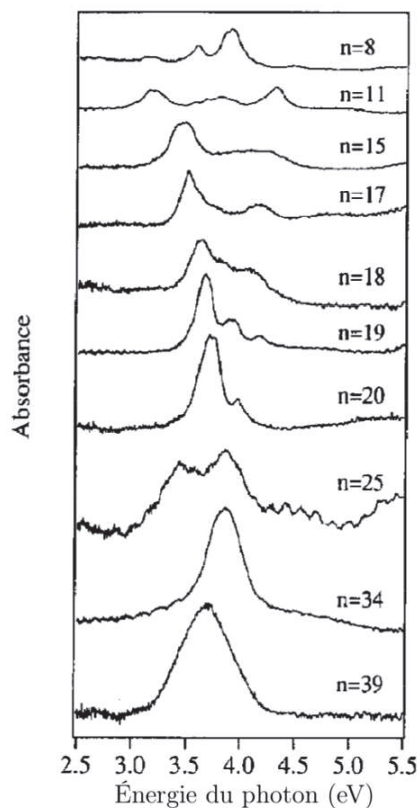


**FIGURE 1.7:** Position expérimentale de la résonance plasmon en fonction de l'inverse du diamètre d'agrégats d'argent provenant de quatre dispositifs différents. Les nombres apparaissant sur la figure correspondent aux nombres d'atomes composant les agrégats. En noir : mesure EELS sur substrat de silice[41]. En rouge : mesure par spectroscopie par déplétion en phase gazeuse sur des agrégats chargés positivement[43]. En bleu et en mauve : spectroscopie optique sur des agrégats dans des matrices d'argon[44, 45]. Les spectres ont été corrigés pour prendre en compte les effets des substrats et des matrices. Figure réalisée par Haberland[42].

quelques atomes ou quelques dizaines d'atomes peut changer drastiquement les propriétés optiques[17, 48]. La figure 1.8 montre des spectres d'agrégats triés en taille obtenus dans l'argon. Cette figure atteste du passage d'une réponse de type moléculaire à une réponse de type plasmonique lorsque la taille des particules augmente ; une réponse plasmonique se développe sur les agrégats d'argent dès lors qu'ils contiennent une vingtaine d'atomes. Les mesures réalisées sur des agrégats piégés dans des matrices de gaz rare montrent aussi que dans ces gammes de tailles la position du plasmon ne varie pas de manière monotone lorsque la taille des agrégats change. Cette observation concernant l'oscillation de la position du plasmon en fonction de la taille est également visible sur des spectres obtenus par génération de seconde harmonique sur des agrégats d'argent de 9 à 55 atomes déposés sur des surfaces de verre[49].

La réponse optique des agrégats dépend fortement de l'environnement dans lequel ils se trouvent[19]. Il est difficile de remonter aux propriétés intrinsèques des agrégats à partir de mesures réalisées sur des agrégats synthétisés par voie chimique. En effet, les propriétés optiques des agrégats dépendent fortement du taux de recouvrement de la surface, des molécules stabilisantes utilisées, et de la nature des liaisons formées avec ces molécules[50, 51]. Les matrices d'oxyde induisent des décalages de la réponse optique de l'ordre de 1 eV dans le domaine des basses énergies par rapport aux résultats obtenus en phase gazeuse et causent un élargissement important des bandes d'absorption[19, 52, 53]. Des effets similaires mais moins intenses sont également observés sur des agrégats déposés sur des substrats d'oxyde[52]. Les matrices de gaz rare interagissent peu d'un



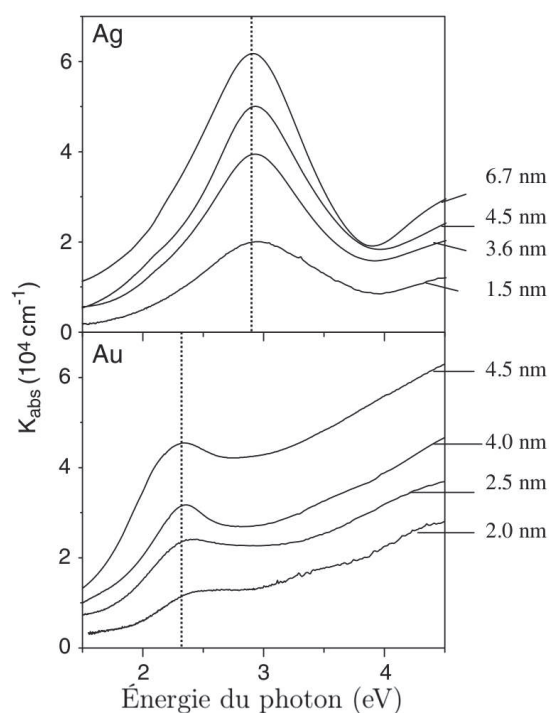


**FIGURE 1.8:** Absorbance en fonction de l'énergie pour des agrégats d'argent ( $\text{Ag}_n$ , avec  $n = 8 - 39$ ), mesurés dans de l'argon solide. On assiste au développement d'une réponse plasmonique lorsque la taille des agrégats augmente. Mesures et figure réalisées par Fedrigo, Harbich, Belyaev et Buttet[48].

point de vue chimique avec les agrégats, mais, même si elle ne change pas l'aspect global des spectres, la nature du gaz rare a une influence sur la position des pics[47].

La réponse optique des agrégats dépend aussi de la nature des atomes qui les composent. Des spectres d'absorption mesurés sur des particules de cuivre, d'argent et d'or pures dans la gamme de tailles 1.4-7 nm montrent des différences importantes entre ces métaux[54]. Le cuivre et l'or ont des résonances plasmons situées plus bas en énergie que celles de l'argent et la résonance plasmon n'est pas visible à partir des mêmes tailles. Les différences de réponses optique entre l'argent et l'or pour ces gammes de tailles sont illustrées dans la figure 1.9. Pour des agrégats dans de l'alumine, le plasmon est clairement identifiable sur des particules d'argent de 1.5 nm. Il faut atteindre des tailles de 2 et 3.2 nm pour distinguer une résonance sur l'or et le cuivre respectivement. Pour l'or et le cuivre, les transitions causées par des électrons  $d$  interviennent dans la gamme d'énergie à laquelle se situe la résonance. Cela se traduit par un spectre asymétrique, avec une absorption importante dans la partie située à plus haute énergie que la résonance plasmon[45]. Ce phénomène est encore plus marqué sur le cuivre que sur l'or où les transitions d'électrons  $d$  tendent à occulter complètement le plasmon. Les différences de propriétés optiques entre les métaux nobles ont également été mesurées pour de petits agrégats. Contrairement à l'argent, les agrégats composés de 20 atomes d'or piégés dans une matrice de gaz rare n'ont pas une réponse plasmonique[55]. Pour des agrégats de cuivre de moins de 10 atomes piégés dans des matrices de néon, les spectres d'absorption montrent une plus grande den-

sité de pics que ceux des agrégats d'argent de même taille[56, 57]. Ces résultats sont en accord avec des mesures EELS effectuées sur des agrégats déposés sur des films d'oxyde de magnésium[58]. Ces trois métaux possèdent aussi des spécificités communes ; comme pour l'argent, un décalage de la résonance plasmon vers les hautes énergies lorsque la taille de l'agrégat diminue est visible sur l'or et le cuivre[54]. Ce décalage est estimé à 0.2 eV pour des agrégats d'or compris entre 4 et 2 nm stabilisés dans de l'alumine[59]. Des mesures sur des nanoparticules de 2.3 nm composées d'alliage or-argent montrent que les propriétés optiques dépendent de la concentration relative des deux éléments. Ces systèmes ont des propriétés hybrides[60], et on peut jouer sur leur composition pour changer l'intensité et la position de la résonance plasmon.



**FIGURE 1.9:** Absorption en fonction de l'énergie pour des agrégats d'argent et d'or de tailles diverses stabilisés dans de l'alumine. La résonance plasmon des agrégats d'or se manifeste à plus basse énergie et est moins prononcée que celle des agrégats d'argent. Mesures et figure réalisées par Cottancin, Celep, Lermé, Pellarin, Huntzinger, Vialle et Broyer[54].

Dans ce chapitre, nous avons montré que les propriétés physiques des agrégats dépendent de leur taille. Nous avons également introduit les modèles issus de la mécanique et de l'électromagnétisme classiques décrivant le phénomène de plasmon, et présenté certaines données expérimentales relatives à la réponse optique de ces systèmes. Les modèles classiques ne peuvent pas décrire convenablement les propriétés des agrégats composés de quelques atomes ou de quelques dizaines d'atomes. Des méthodes entièrement quantiques doivent nécessairement être utilisées pour décrire avec précision les propriétés de ces systèmes. Dans ce manuscrit, nous nous proposons d'étudier la réponse optique de petits agrégats d'argent (<150 atomes) dans une approche quantique. Nous utiliserons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sa version dépendante de temps (TDDFT) afin de calculer les spectres d'absorption dans la gamme d'énergie UV-Visible. Nous étudierons le phénomène de plasmon, et les effets induits par les matrices de gaz rare et d'oxyde sur la réponse optique des agrégats d'argent. Le chapitre suivant est consacré à la présentation des méthodes théoriques utilisées.

## 1.4 Références

- [1] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908.
- [2] A. M. Schwartzberg and J. Z. Zhang. Novel optical properties and emerging applications of metal nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(28) :10323–10337, 2008.
- [3] A. M. Gobin, M. H. Lee, N. J. Halas, W. D. James, R. A. Drezek, and J. L. West. Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy. *Nano Letters*, 7(7) :1929–1934, 2007.
- [4] S. S. Aćimović, M. P. Kreuzer, M. U. González, and R. Quidant. Plasmon near-field coupling in metal dimers as a step toward single-molecule sensing. *ACS Nano*, 3(5) :1231–1237, 2009.
- [5] N. Rozanova and J. Z. Zhang. Photothermal ablation therapy for cancer based on metal nanostructures. *Science in China Series B*, 52(10) :1559–1575, 2009.
- [6] J-Z. Zhang. Biomedical applications of shape-controlled plasmonic nanostructures : a case study of hollow gold nanospheres for photothermal ablation therapy of cancer. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(4) :686–695, 2010.
- [7] L. Jensen, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. Size-dependence of the enhanced raman scattering of pyridine adsorbed on  $\text{Ag}_n$  ( $n = 2-8, 20$ ) clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(12) :4756–4764, 2007.
- [8] C. S. Seney, B. M. Gutzman, and R. H. Goddard. Correlation of size and surface-enhanced raman scattering activity of optical and spectroscopic properties for silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(1) :74–80, 2009.
- [9] K. G. Stamplecoskie, J. C. Scaiano, V. S. Tiwari, and H. Anis. Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5) :1403–1409, 2011.
- [10] A. Polman H. A. Atwater. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9(865) :205–213, 2010.
- [11] F. Calvo, S. Tran, S. A. Blundell, C. Guet, and F. Spiegelmann. Three-dimensional global optimization of  $\text{Na}_n^+$  sodium clusters in the range  $< 40$ . *Physical Review B*, 62(15) :10394–10404, 2000.
- [12] O. Kostko, B. Huber, M. Moseler, and B. von Issendorff. Structure determination of medium-sized sodium clusters. *Physical Review Letters*, 98(4) :043401, 2007.
- [13] V. Bonacic-Kouteck, I. Boustani, M. Guest, and J. Koutecky. Ab initio configuration interaction study of the electronic and geometric structures of small sodium cationic clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 89(8) :4861–4866, 1988.

- 
- [14] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Physical Review Letters*, 52(24) :2141–2143, 1984.
- [15] K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, W. A. de Heer, A. Scheidemann, and W. D. Knight. Photoabsorption spectra of sodium clusters. *Physical Review B*, 43(6) :4565–4572, 1991.
- [16] P. Zhang, J. Feist, A. Rubio, P. García-González, and F. J. García-Vidal. Ab initio nanoplasmonics : The impact of atomic structure. *Physical Review B*, 90(16) :161407, 2014.
- [17] W. A. de Heer. The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*, 65(3) :611–676, 1993.
- [18] S. A. Maier. *Plasmonics : fundamentals and applications*. Springer, 2007.
- [19] M. Vollmer. U. Kreibig. *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.
- [20] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 2004.
- [21] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, 1972.
- [22] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, 1999.
- [23] C. Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles : the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10) :3806–3819, 2007.
- [24] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles : the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3) :668–677, 2003.
- [25] B. J. Wiley, S. H. Im, Z.-Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, and Y. Xia. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32) :15666–15675, 2006.
- [26] T. K. Sau and A. L. Rogach. Nonspherical noble metal nanoparticles : colloid-chemical synthesis and morphology control. *Advanced Materials*, 22(16) :1781–1804, 2010.
- [27] M. Grzelczak, P.-J. Jorge, P. Mulvaney, and L. M. Liz-Marzan. Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 37(9) :1783–1791, 2008.
- [28] A. Genç, J. Patarroyo, J. Sancho-Parramon, N. G. Bastús, V. Puntès, and J. Arbiol. Hollow metal nanostructures for enhanced plasmonics : synthesis, local plasmonic properties and applications. *Nanophotonics*, 6(1) :193–213, 2017.
- [29] H. Hiramatsu and F. E. Osterloh. A simple large-scale synthesis of nearly monodisperse gold and silver nanoparticles with adjustable sizes and with exchangeable surfactants. *Chemistry of Materials*, 16(13) :2509–2511, 2004.

- 
- [30] M-C. Daniel and D. Astruc. Gold nanoparticles : assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1) :293–346, 2004.
- [31] L. Rodríguez-Sánchez, M. C. Blanco, and M. A. López-Quintela. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(41) :9683–9688, 2000.
- [32] W. Tu and H. Liu. Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation. *Chemistry of Materials*, 12(2) :564–567, 2000.
- [33] K. N. Thakkar, S. S. Mhatre, and R. Y. Parikh. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine*, 6(2) :257 – 262, 2010.
- [34] A. K. Mittal, Y. Chisti, and U. C. Banerjee. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*, 31(2) :346 – 356, 2013.
- [35] F.E. Kruijs, H. Fissan, and A. Peled. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications : a review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5) :511 – 535, 1998.
- [36] W. Damgaard Kristensen, E. J. Jensen, and R. M. J. Cotterill. Thermodynamics of small clusters of atoms : a molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 60(11) :4161–4169, 1974.
- [37] L. Genzel, T. P. Martin, and U. Kreibig. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 21(4) :339–346, 1975.
- [38] C. Colliex, M. Kociak, and O. Stéphan. Electron energy loss spectroscopy imaging of surface plasmons at the nanometer scale. *Ultramicroscopy*, 162 :A1 – A24, 2016.
- [39] S. Raza, S. Kadkhodazadeh, T. Christensen, M. Di Vece, M. Wubs, N. A. Mortensen, and N. Stenger. Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles. *Nature Communication*, 6 :8788, 2015.
- [40] S. Raza, N. Stenger, S. Kadkhodazadeh, S. V. Fischer, N. Kostesha, A-P. Jauho, A. Burrows, M. Wubs, and N. A. Mortensen. Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles studied with EELS. *Nanophotonics*, 2(2) :131–138, 2013.
- [41] J. A. Scholl, A. Leen Koh, and J. A. Dionne. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*, 483 :421–427, 2012.
- [42] H. Haberland. Looking from both sides. *Nature*, 494 :E1, 2013.
- [43] J. Tiggesbäumker, L. Köller, K-H Meiwes-Broer, and A. Liebsch. Blue shift of the mie plasma frequency in Ag clusters and particles. *Physical Review A*, 48(3) :1749–1752, 1993.

- 
- [44] W. Harbich, S. Fedrigo, and J. Buttet. The optical absorption spectra of small silver clusters ( $n=8-39$ ) embedded in rare gas matrices. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 26(1) :138–140, 1993.
- [45] K. P. Charlé, L. König, S. Nepijko, I. Rabin, and W. Schulze. The surface plasmon resonance of free and embedded Ag-clusters in the size range  $1,5 \text{ nm} < d < 30 \text{ nm}$ . *Crystal Research and Technology*, 33(7-8) :1085–1096, 1998.
- [46] W. Harbich, S. Fedrigo, and J. Buttet. The optical absorption spectra of small silver clusters ( $n=5-11$ ) embedded in argon matrices. *Chemical Physics Letters*, 195(5) :613 – 617, 1992.
- [47] S. Fedrigo, W. Harbich, and J. Buttet. Collective dipole oscillations in small silver clusters embedded in rare-gas matrices. *Physical Review B*, 47(16) :10706–10715, 1993.
- [48] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Belyaev, and J. Buttet. Evidence for electronic shell structure of small silver clusters in the optical absorption spectra. *Chemical Physics Letters*, 211(2) :166 – 170, 1993.
- [49] T. Lünskens, P. Heister, C. A. Walenta M. Thämer, A. Kartouzian, and U. Heiz. Plasmons in supported size-selected silver nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(27) :17541–17544, 2015.
- [50] V. Amendola and M. Meneghetti. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(20) :3805–3821, 2009.
- [51] I. Chakraborty, J. Erusappan, A. Govindarajan, K. S. Sugi, T. Udayabhaskararao, A. Ghosh, and T. Pradeep. Emergence of metallicity in silver clusters in the 150 atom regime : a study of differently sized silver clusters. *Nanoscale*, 6(14) :8024–8031, 2014.
- [52] A. Hilger U. Kreibig H. Hövel, S. Fritz and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances : bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 48(24) :18178–18188, 1993.
- [53] A. Hilger, N. Cüppers, M. Tenfelde, and U. Kreibig. Surface and interface effects in the optical properties of silver nanoparticles. *European Physical Journal D*, 10(1) :115–118, 2000.
- [54] E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of noble metal clusters as a function of the size : comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(4) :514–523, 2006.
- [55] C. Yu, W. Harbich, L. Sementa, L. Ghiringhelli, E. Aprá, M. Stener, A. Fortunelli, and H. Brune. Intense fluorescence of  $\text{Au}_{20}$ . *The Journal of Chemical Physics*, 147(7) :74301, 2017.
- [56] S. Lecoultre, A. Rydlo, J. Buttet, C. Félix, S. Gilb, and W. Harbich. Ultraviolet-visible absorption of small silver clusters in neon :  $\text{Ag}_n$  ( $n = 1-9$ ). *The Journal of Chemical Physics*, 134(18) :184504, 2011.



- 
- [57] S. Lecoultre, A. Rydlo, C. Félix, J. Buttet, S. Gilb, and W. Harbich. Optical absorption of small copper clusters in neon :  $\text{Cu}_n$ , ( $n = 1-9$ ). *The Journal of Chemical Physics*, 134(7) :074303, 2011.
- [58] M. H. Schaffner, F. Patthey, and W. D. Schneider. Size-selected  $\text{Ag}_n$  and  $\text{Cu}_n$  clusters supported on  $\text{MgO}(100)$  films. *European Physical Journal D*, 9(1) :609–612, 1999.
- [59] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm. *Physical Review B*, 57(3) :1963–1970, 1998.
- [60] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon. Optical properties of  $(\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x})_n$  clusters embedded in alumina : Evolution with size and stoichiometry. *Physical Review B*, 64(8) :085407, 2001.





## Méthodes théoriques

Dans ce chapitre, nous allons présenter les bases théoriques des méthodes que nous avons utilisées pour calculer les structures électroniques et les propriétés optiques d'agrégats de métaux nobles. Dans une première partie, nous présenterons l'équation permettant de déterminer les fonctions d'onde et l'énergie d'un système moléculaire puis nous introduirons la méthode Hartree-Fock. Nous présenterons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory en anglais) dans l'approche de Kohn-Sham ainsi que sa version dépendante du temps, la TDDFT (Time-Dependent DFT). Nous insisterons tout particulièrement sur la formulation de la TDDFT dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, qui est la méthode que nous avons utilisée afin de calculer les spectres d'absorption des agrégats.

Afin d'alléger les notations, toutes les équations présentées dans ce chapitre seront exprimées en unités atomiques ( $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ ).

### 2.1 Hamiltonien moléculaire

La fonction d'onde d'un système peut être déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = i\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad (2.1)$$

où  $\Psi$  est la fonction d'onde, et  $H$  l'opérateur hamiltonien, associé à l'observable énergie totale du système. Si l'hamiltonien n'a pas de dépendance temporelle explicite, on peut séparer la partie dépendante des positions et des spins de la partie temporelle de la fonction d'onde. En notant respectivement les positions et les spins des  $n$  électrons  $\vec{r}_i$  et  $\sigma_i$ , et en notant  $\vec{R}_A$  la position des noyaux, la fonction d'onde s'écrit :

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_n\sigma_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, t), \\ &= \psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_n\sigma_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)\Theta(t). \end{aligned} \quad (2.2)$$

## 2.1. HAMILTONIEN MOLÉCULAIRE

L'évolution temporelle introduit uniquement une phase, on a  $\Theta(t) = e^{-iEt}$ . Afin d'alléger les notations, nous ne considérerons pas explicitement le spin des particules dans la suite de cette section. La fonction d'onde  $\psi$  ainsi que l'énergie totale  $E_{totale}$  du système peuvent être déterminées via l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E_{totale}\psi. \quad (2.3)$$

L'énergie d'un système moléculaire isolé provient de cinq termes :

$$\begin{aligned}
 H_{mol} &= T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}, \\
 H_{mol} &= \underbrace{- \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\text{énergie cinétique électronique}} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\text{énergie cinétique nucléaire}} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|}}_{\text{attraction noyaux-électrons}} \\
 &\quad + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}}_{\text{répulsion électronique}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|}}_{\text{répulsion nucléaire}}, \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

avec  $M_A$  désignant la masse des noyaux,  $Z_A$  leur charge, et  $\nabla^2$  symbolise l'opérateur Laplacien. À cause des interactions entre électrons, l'équation de Schrödinger est d'une telle complexité qu'elle ne peut être résolue de manière exacte que pour un atome avec un seul électron. Pour les systèmes contenant plusieurs noyaux et électrons il est nécessaire de faire des approximations.

L'approximation de Born-Oppenheimer[1] permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Elle repose sur le constat que les électrons sont bien plus légers que les noyaux. On peut donc dire, en faisant une analogie avec la mécanique classique, que les mouvements des électrons sont plus rapides que ceux des noyaux. Cette approximation, à la base d'un grand nombre de méthodes utilisées pour déterminer les fonctions d'onde et l'énergie de systèmes moléculaires, permet alors de considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes. La fonction d'onde associée à une molécule est alors écrite sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde, une électronique  $\psi_e$  et une autre nucléaire  $\psi_N$  :

$$\psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_A\}) = \psi_N(\{\vec{R}_A\})\psi_e(\{\vec{r}_i; \{\vec{R}_A\}\}). \quad (2.5)$$

La fonction d'onde électronique  $\psi_e$  dépend explicitement des coordonnées des électrons  $\{\vec{r}_i\}$  et paramétriquement des coordonnées des noyaux  $\{\vec{R}_A\}$ . On suppose que la fonction électronique  $\psi_e$  s'adapte instantanément aux changements de position des noyaux. Cette approximation, dite adiabatique, permet d'écrire :

$$T_N(\psi_N\psi_e) = \psi_e T_N(\psi_N). \quad (2.6)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 H_{mol}\psi_N\psi_e &= (T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN})\psi_N\psi_e, \\
 &= \psi_e(T_N + V_{NN})\psi_N + \psi_N(T_e + V_{Ne} + V_{ee})\psi_e.
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

L'équation (2.7) est résolue en deux étapes. Dans un premier temps, on considère que les noyaux sont fixes. On accède à l'énergie électronique, notée  $E$ , en résolvant l'équation :

$$(T_e + V_{Ne} + V_{ee})\psi_e = E\psi_e. \tag{2.8}$$

On résout ensuite l'équation nucléaire :

$$(T_N + V_{NN} + E)\Psi_N = E_{totale}\Psi_N. \tag{2.9}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que si les couplages entre mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire lorsque la fonction d'onde électronique  $\psi_e$  ne subit pas de variation trop importante lorsque les positions des noyaux changent. Toutes les méthodes présentées dans ce chapitre se placent dans le cadre de cette approximation.

## 2.2 L'approche Hartree-Fock

L'hamiltonien électronique présenté dans l'équation (2.8) peut être décomposé comme une somme d'opérateurs mono et bi-électroniques :

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^n h(\vec{r}_i)}_{\text{mono-électronique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}}_{\text{bi-électronique}}, \tag{2.10}$$

avec

$$h(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|}. \tag{2.11}$$

L'approximation Hartree-Fock consiste à chercher la fonction d'onde électronique  $\psi_e$  sous la forme d'un unique déterminant de Slater[2] :

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \phi_1(x_3) & \cdots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \phi_2(x_3) & \cdots & \phi_2(x_n) \\ \phi_3(x_1) & \phi_3(x_2) & \phi_3(x_3) & \cdots & \phi_3(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) & \phi_n(x_3) & \cdots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix}. \tag{2.12}$$

Les symboles  $\phi_i$  désignent les spin-orbitales mono-électroniques, c'est-à-dire les états que peuvent occuper individuellement les différents électrons. Ces états s'expriment comme le

produit d'une orbitale spatiale et d'un spin, tel que  $\phi_i(x_i) = \Phi(\vec{r}_i)\zeta_i(\sigma_i)$ , avec  $\zeta_i(\sigma_i)$  pouvant prendre les valeurs spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ). Ces spin-orbitales sont orthonormées :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j, \\ 0 & \text{si } i \neq j. \end{cases} \quad (2.13)$$

Utiliser un déterminant de Slater permet d'obtenir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de la permutation de deux électrons, propriété qui doit être satisfaite car les électrons sont des fermions. L'énergie associée à  $\psi_e$  est :

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi_e | \sum_{i=1}^n h(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} | \psi_e \rangle, \\ &= \sum_{i=1}^n I_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n (J_{ij} - K_{ij}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

avec,

$$I_i = \langle \phi_i(x_i) | h(x_i) | \phi_i(x_i) \rangle, \quad (2.15)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(x_i) \phi_j(x_j) | \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} | \phi_i(x_i) \phi_j(x_j) \rangle, \quad (2.16)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(x_i) \phi_j(x_j) | \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} | \phi_j(x_i) \phi_i(x_j) \rangle. \quad (2.17)$$

$I_i$  contient l'énergie cinétique et l'attraction nucléaire pour l'électron  $i$ . Ce terme peut s'écrire sous la forme :

$$I_i = \int \phi_i^*(x_i) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|} \right) \phi_i(x_i) dx_i. \quad (2.18)$$

L'intégrale de Coulomb  $J_{ij}$  contient la répulsion coulombienne classique entre les électrons  $i$  et  $j$  :

$$J_{ij} = \iint \frac{|\phi_i(x_i)|^2 |\phi_j(x_j)|^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} dx_i dx_j. \quad (2.19)$$

$K_{ij}$  est appelée intégrale d'échange, il provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde et s'exprime comme :

$$K_{ij} = \iint \frac{\phi_i^*(x_i) \phi_j^*(x_j) \phi_j(x_i) \phi_i(x_j)}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} dx_i dx_j. \quad (2.20)$$

Les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont réelles et nous avons les relations  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ , et  $J_{ii} = K_{ii}$  [3].

Déterminer la structure électronique consiste à trouver les spin-orbitales qui minimisent l'énergie dont l'expression est donnée dans l'équation (2.14). On doit avoir  $\delta E=0$  pour toutes variations d'une spin-orbitale  $\phi_i$ . Supposons que nous ayons une base de spin-orbitales  $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \phi_s, \dots\}$  dont les spin-orbitales  $\phi_i$  avec  $i \leq n$  sont occupées et les autres vacantes. Une variation infinitésimale d'une spin-orbitale occupée  $\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta\phi_i$  doit pouvoir être développée sur les spin-orbitales vacantes pour que  $\phi_i$  reste orthogonale aux autres spin-orbitales. On écrit donc  $\delta\phi_i = \gamma\phi_s$ , avec  $s > n$ , et  $\gamma \ll 1$ . Au premier ordre, en considérant des spin-orbitales réelles, la minimisation de l'énergie électronique donne :

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{2} &= \gamma \langle \phi_s(x_s) | h(\vec{r}_i) | \phi_i(x_i) \rangle \\ &+ \gamma \sum_{j=1}^n \langle \phi_s(x_s) \phi_j(x_j) | \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} | \phi_i(x_i) \phi_j(x_j) \rangle \\ &- \gamma \sum_{j=1}^n \langle \phi_s(x_s) \phi_j(x_j) | \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} | \phi_j(x_i) \phi_i(x_j) \rangle \\ &= \gamma \langle \phi_s(x_s) | F | \phi_i(x_i) \rangle, \end{aligned} \quad (2.21)$$

où l'on a introduit l'opérateur mono-électronique de Fock  $F$  :

$$F = h + \sum_{j=1}^n (J_j - K_j). \quad (2.22)$$

Lorsqu'on les applique à l'orbitale  $\phi(x) = \phi(\vec{r}, \sigma)$ , les opérateurs  $J_j$  et  $K_j$  donnent les expressions :

$$J_j(x)\phi(x) = \left( \int \frac{\phi_j^*(x_i)\phi_j(x_i)}{\|\vec{r}_i - \vec{r}\|} dx_i \right) \phi(x), \quad (2.23)$$

$$K_j(x)\phi(x) = \left( \int \frac{\phi_j^*(x_i)\phi(x_i)}{\|\vec{r}_i - \vec{r}\|} dx_i \right) \phi_j(x). \quad (2.24)$$

L'opérateur  $J_j$  est local. A contrario  $K_j$  est un opérateur non-local. L'équation (2.21) montre que minimiser l'énergie  $E$  revient à résoudre un problème aux valeurs propres. On cherche les énergies, notées  $\xi'_i$ , et les vecteurs propres associés  $\phi'_i$  telles que :

$$F |\phi'_i\rangle = \xi'_i |\phi'_i\rangle. \quad (2.25)$$

L'énergie électronique du système n'est pas la somme des énergies  $\xi'_i$  car chacun de ces termes tient compte des interactions (coulombienne et d'échange) entre la spin-orbitale  $\phi'_i$  et toutes les autres. Si on sommait ces énergies, on comptabiliserait deux fois les termes d'interaction pour chaque paire d'électrons. L'énergie totale est donnée par la formule :

$$E = \sum_{i=1}^n \xi'_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.26)$$

Comme on peut le voir dans les équations (2.22) et (2.24), l'opérateur de Fock dépend des orbitales. Pour résoudre ce type de problèmes, des méthodes auto-cohérentes (dont l'acronyme est SCF, pour Self-Consistent Field en anglais) sont généralement utilisées. Une description de ces procédures sera faite en section 2.3.5.

La méthode Hartree-Fock a deux variantes. La méthode Restricted Hartree-Fock (RHF) consiste à assigner la même orbitale spatiale à deux électrons de spin opposé. La méthode Unrestricted Hartree-Fock (UHF) traite indépendamment les orbitales de spin différent. Ces deux approches sont détaillées dans les livres[3, 4].

Dans l'approche Hartree-Fock, chaque électron ressent uniquement un champ moyen créé par les autres électrons(2.22). La structure électronique est calculée en modélisant les électrons par des particules en interaction avec un champ moyen. Cela est la conséquence directe de l'utilisation d'un unique déterminant de Slater, c'est-à-dire de l'utilisation d'une combinaison de spin-orbitales pour exprimer la fonction d'onde. Cette approche n'est valable que pour des systèmes où les électrons sont faiblement corrélés. Pour étudier des agrégats métalliques, systèmes où les interactions entre électrons sont loin d'être négligeables, cette méthode n'est pas adaptée. De nombreuses approches « Post-HF » visant à mieux décrire la fonction d'onde existent (CASSCF, CASPT2, MRCI, Coupled-Cluster,...)[5], mais elles sont très lourdes numériquement et n'ont pas été utilisées dans ce travail, elles ne seront pas décrites ici. La prochaine partie de ce chapitre est consacrée à la présentation d'une autre théorie relative au calcul de structures électroniques : la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## 2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes ab-initio qui recherchent la fonction d'onde à partir de l'équation de Schrödinger peuvent donner des résultats précis, mais leur utilisation reste cependant limitée tant elles sont gourmandes en terme de ressources informatiques. En effet, la description des fonctions d'onde nécessite l'utilisation d'espaces de Hilbert. Or le nombre de dimensions de ces espaces augmente lorsque le nombre de particules augmente. La mémoire nécessaire pour stocker la fonction d'onde d'un système croît exponentiellement avec le nombre de variables, et il devient rapidement impossible de stocker et traiter les fonctions d'ondes[6]. Pour modéliser des systèmes contenant un nombre important d'électrons, il est nécessaire d'utiliser des théories moins coûteuses, même si cela oblige à perdre une partie de l'information contenue dans la fonction d'onde. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory en anglais), est une méthode permettant de déterminer des solutions approchées de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique comme variable de base. Se baser sur cette quantité est intéressant, car, contrairement aux fonctions d'onde, elle s'exprime dans l'espace à trois dimensions, prend toujours des valeurs réelles, et possède une signification physique directe.

### 2.3.1 Fondements de la DFT

Les premières formules permettant de déterminer l'énergie d'un système électronique à partir de sa densité remontent aux années 1920[7, 8]. Cependant, les bases théoriques de la DFT n'ont été posées qu'en 1964, avec la publication des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[9] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie  $E$  de l'état fondamental d'un système et sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Avant d'énoncer ces théorèmes, nous allons expliciter les notations et définitions nécessaires à leur présentation.

On note  $\rho(\vec{r})$  la densité électronique d'un système constitué de  $n$  particules. Si ce système est décrit par la fonction d'onde  $\psi_e(x_1, x_2, \dots, x_n)$  normalisée à l'unité, où  $x_i$  représente les coordonnées spatiales et de spin de la particule  $i$ , notées respectivement  $\vec{r}_i$  et  $\sigma_i$ , alors  $\rho(\vec{r})$  est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int |\psi_e(\vec{r}, \sigma_1, x_2, \dots, x_n)|^2 d\sigma_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (2.27)$$

Considérons un système constitué de  $n$  électrons, soumis à leur répulsion mutuelle et à un potentiel extérieur  $v(\vec{r})$ , représentant par exemple le champ créé par les noyaux. L'hamiltonien relatif à ce système s'écrit sous la forme :

$$H = T_e + V_{ee} + v, \quad (2.28)$$

où  $T_e$  et  $V_{ee}$  représentent respectivement les opérateurs associés à l'énergie cinétique et à l'énergie d'interaction électron-électron, et  $v$  est le potentiel externe (par exemple le champ des noyaux).

#### Premier théorème de Hohenberg-Kohn

*Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique soumis à un potentiel externe  $v(\vec{r})$  ne dépendent que de la densité électronique en chaque point  $\rho(\vec{r})$ .*

Des potentiels externes qui diffèrent de plus d'une constante ne peuvent pas générer la même densité électronique[9]. Il existe ainsi une bijection (à une constante additive près) entre la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et le potentiel extérieur  $v(\vec{r})$ . Le potentiel extérieur est déterminé, à une constante près, par la densité de l'état fondamental. Or ce potentiel détermine l'hamiltonien et donc la fonction d'onde du système. Donc, en présence d'un potentiel extérieur, la densité électronique détermine les propriétés du système.

#### Second théorème de Hohenberg-Kohn

*Il existe une fonctionnelle universelle de la densité  $F[\rho]$  qui permet d'exprimer l'énergie  $E[\rho]$  d'un système électronique soumis à un potentiel externe  $v(\vec{r})$  quelconque.*



*La densité de l'état fondamental est celle qui minimise la fonctionnelle d'énergie.*

L'hamiltonien (2.28) relatif à un système d'électrons en interaction avec un potentiel extérieur permet d'exprimer la fonctionnelle d'énergie sous la forme :

$$E[\rho] = \underbrace{T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{F[\rho]} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.29)$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  englobe les fonctionnelles d'énergie cinétique,  $T_e[\rho]$ , et d'énergie d'interaction électronique,  $V_{ee}[\rho]$ . Elle est qualifiée d'universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur. L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle  $E[\rho]$  :

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})]. \quad (2.30)$$

Ce second théorème permet de déterminer la densité du système dans l'état fondamental  $\rho$  en appliquant un principe variationnel à la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$ .

Ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental, et si celui-ci n'est pas dégénéré. La densité qui minimise la fonctionnelle d'énergie doit également obéir à certaines conditions. La densité recherchée est celle d'un système électronique soumis à un potentiel externe  $v$ . Les densités associées à des fonctions d'onde antisymétriques représentant l'état fondamental d'un hamiltonien de la forme (2.28) sont dites  $v$ -représentables[3]. Savoir si une densité est  $v$ -représentable est une question difficile d'un point de vue théorique. La validité des théorèmes de Hohenberg et Kohn a également été étendue pour permettre de traiter des états dégénérés aux densités  $n$ -représentables[10], critère moins contraignant que la  $v$ -représentabilité (une densité  $\rho(\vec{r})$  est  $n$ -représentable si elle satisfait les conditions :  $\rho(\vec{r}) \geq 0$ ,  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = n$ , et  $\int |\nabla\rho(\vec{r})^{\frac{1}{2}}|^2 d\vec{r} < \infty$ [3]). Cependant les définitions qui en découlent sont uniquement formelles, de sorte que l'on travaille toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn pour calculer des structures électroniques.

### 2.3.2 L'approche Kohn-Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn prouvent l'existence de la fonctionnelle d'énergie via l'équation (2.29), mais ils ne nous donnent pas son expression analytique. Pour calculer des structures électroniques, il est donc nécessaire de trouver des expressions approchées de la fonctionnelle. Dans le modèle de Thomas-Fermi[7, 8, 3], la fonctionnelle d'énergie est donnée par des expressions approchées de la fonctionnelle d'énergie cinétique  $T_e[\rho]$ , évaluée comme l'énergie cinétique d'un gaz homogène, et de l'énergie d'interaction électronique  $V_{ee}[\rho]$ , évaluée par la répulsion coulombienne classique. Cette approche permet d'obtenir une expression relativement simple des contributions à la fonctionnelle, mais se révèle incapable de décrire des systèmes moléculaires de manière satisfaisante. En 1964 Kohn et Sham proposèrent d'exprimer la fonctionnelle d'énergie avec l'énergie cinétique

$T_0[\rho]$  d'un système de particules non interagissantes, la contribution coulombienne d'un système classique, et un terme correctif[11]. Dans cette approche la fonctionnelle d'énergie s'exprime sous la forme :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (2.31)$$

La fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Son expression est :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (2.32)$$

où  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont les vraies énergies cinétique et d'interaction électron-électron. L'approche Kohn-Sham consiste à remplacer un système de  $n$  électrons interagissants dans un potentiel extérieur par un système de particules non interagissantes, appelées particules Kohn-Sham, baignant dans un potentiel externe effectif. La fonctionnelle  $E_{xc}$  contient les corrections liées à l'échange et à la corrélation, ainsi qu'à l'énergie cinétique des électrons. Dans la littérature, la fonctionnelle d'échange-corrélation est parfois séparée en deux termes ; une fonctionnelle d'échange  $E_x[\rho]$  et une fonctionnelle de corrélation  $E_c[\rho]$ , telles que[12] :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (2.33)$$

où la fonctionnelle  $E_x[\rho]$  contient la réduction de l'énergie coulombienne due au principe d'exclusion de Pauli, et  $E_c[\rho]$  la corrélation entre les positions spatiales.

On cherche à construire la densité électronique  $\rho$  à partir d'un système de  $n$  orbitales orthonormées, que l'on note  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ , décrivant un système de  $n$  particules Kohn-Sham. Si on remplace la fonctionnelle d'énergie cinétique relative à un système de particules Kohn-Sham  $T_0[\rho]$  par son expression, l'équation (2.31) devient :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho], \quad (2.34)$$

avec les conditions :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{et} \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.35)$$

La minimisation de la fonctionnelle par rapport à la densité devient une minimisation par rapport aux orbitales. On cherche alors les  $n$  fonctions  $\phi_i$  solutions de :

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i} \left[ E[\rho] - \sum_{i=1}^n \lambda_i \left( \int |\phi_i|^2 d\vec{r}_i - 1 \right) \right] = 0, \quad (2.36)$$

où  $\lambda_i$  est un multiplicateur de Lagrange utilisé afin de respecter la contrainte d'orthonormalisation. En utilisant l'expression (2.34), on obtient :

$$\left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + v(\vec{r}_i) + \underbrace{\int \frac{\rho(\vec{r})}{\|\vec{r}_i - \vec{r}\|} d\vec{r}}_{v_H} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_i)}}_{v_{xc}} - \lambda_i \right] \phi_i = 0. \quad (2.37)$$

On identifie ainsi  $\lambda_i$  comme étant l'énergie associée à l'orbitale  $i$ , que l'on note désormais  $\xi_i$ . L'équation (2.37) peut se réécrire :

$$H_{KS}\phi_i(\vec{r}_i) = \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{KS}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}_i) = \xi_i \phi_i(\vec{r}_i), \quad (2.38)$$

avec

$$v_{KS}(\vec{r}_i) = v(\vec{r}_i) + v_H(\vec{r}_i) + v_{xc}(\vec{r}_i). \quad (2.39)$$

L'équation (2.38) est appelée équation de Kohn-Sham. Le terme  $v_{xc}(\vec{r}_i) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_i)}$  est appelé potentiel d'échange-corrélation, et  $v_H(\vec{r}_i)$  est appelé potentiel de Hartree. L'hamiltonien  $H_{KS}$  est un opérateur mono-électronique. On peut ainsi trouver, via l'équation de Kohn-Sham, la densité du système en considérant un système de particules non-interagissantes dans un potentiel effectif, appelé potentiel Kohn-Sham et noté  $v_{KS}$ . La DFT est ainsi une approche de champ moyen. Le potentiel  $v_{KS}$  dépend de la densité, donc des orbitales. À l'instar des équations de Hartree-Fock, l'équation de Kohn-Sham doit être résolue de manière auto-cohérente. Les orbitales  $\phi_i$  ne sont qu'un support pour déterminer la densité électronique  $\rho$ , et ne peuvent pas, en toute rigueur, être assimilées systématiquement aux fonction d'onde mono-électroniques du système.

Les formules relatives à l'approche Kohn-Sham développées dans cette partie sont généralisables aux cas où le spin est traité explicitement. On considère alors un système de particules non-interagissantes pour chaque valeur de spin, up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ ). L'énergie d'échange-corrélation est alors une fonctionnelle de deux densités,  $E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ . L'équation Kohn-Sham est alors scindée en deux équations, l'une avec un potentiel  $v_{KS\uparrow}$  et l'autre avec un potentiel  $v_{KS\downarrow}$ .

### 2.3.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

L'approche Kohn-Sham est exacte lorsque  $E_{xc}$  est exacte. Cependant, l'expression analytique de la fonctionnelle d'échange-corrélation n'est pas établie. Certaines propriétés de cette fonctionnelle peuvent cependant être déterminées à partir de la physique des systèmes moléculaires. La fonctionnelle d'échange-corrélation doit satisfaire plusieurs conditions mathématiques, présentées dans la référence[12]. Ces conditions sont relatives à son signe, aux comportements asymptotiques, à des règles de sommes, etc. Des approximations permettant d'exprimer la fonctionnelle d'échange-corrélation ont vu le

jour. Nous allons brièvement présenter différentes approximations. Pour des descriptions plus détaillées, veuillez consulter les références[5, 13].

Les fonctionnelles de première génération sont celles de l'approximation de la densité locale (LDA, pour Local Density Approximation en anglais). On exprime les fonctionnelles LDA sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (2.40)$$

où  $\epsilon_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz de densité uniforme. Ce modèle néglige les fluctuations locales de la densité électronique. Cette approximation se justifie dans deux cas : lorsque la densité varie lentement ou lorsqu'elle est très grande[11]. Bien que sommaires, ces fonctionnelles donnent des résultats relativement convenables pour les solides, même lorsque la densité des systèmes présente d'importantes variations. Ce bon comportement est attribué en partie à des compensations d'erreurs.

Les fonctionnelles de seconde génération dépendent à la fois de la densité, mais également de la dérivée première de la densité. Leur acronyme est GEA pour Gradient Expansion Approximation, et elles s'expriment :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} + \int |\nabla\rho(\vec{r})|^2\alpha_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (2.41)$$

où  $\alpha_{xc}$  est une fonctionnelle relative au gradient de la densité. Ces fonctionnelles ont l'inconvénient de ne pas respecter certaines propriétés imposées par la physique, notamment les règles de somme[14, 12]. Des fonctionnelles respectant ces exigences mathématiques, dites fonctionnelles de gradient corrigées (d'acronyme GGA, pour Generalized Gradient Approximation) ont ainsi été développées. La nécessité de satisfaire une autre condition mathématique, portant sur le comportement asymptotique à longue distance, a donné naissance à des fonctionnelles dites AC-GGA (Asymptotically-Corrected GGA). Des fonctionnelles qui dépendent des dérivées d'ordres supérieurs de la densité, ou qui contiennent en plus un terme de densité d'énergie cinétique existent également, et sont qualifiées de méta-GGA.

D'autres types de fonctionnelles plus sophistiquées existent, telle que les fonctionnelles hybrides, qui contiennent un terme d'échange Hartree-Fock. Pour notre étude nous avons utilisé des fonctionnelles de type Range-Separated Hybrid. Une description de ces fonctionnelles sera donnée dans le chapitre 3.

### 2.3.4 Les bases atomiques

On exprime les orbitales  $\phi_i$  en les développant sur une base de fonctions auxiliaires. La référence[5] offre une discussion détaillée sur ce point. Les orbitales s'écrivent :

$$\phi_i = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu,i} \chi_{\nu}, \quad (2.42)$$

avec  $\chi_{\nu}$  une fonction de base.  $c_{\nu,i}$  correspond à la contribution de la fonction  $\chi_{\nu}$  à l'orbitale  $\phi_i$ .

Il est possible d'exprimer les orbitales moléculaires sur des fonctions de bases centrées sur des atomes. Les fonctions de base peuvent s'exprimer sous la forme de fonction de Slater[15]. Une fonction STO (pour Slater Type Orbital) centrée sur l'atome  $A$  s'exprime comme :

$$\chi_{\nu,A}^{STO} = N_{STO} (x - x_A)^a (y - y_A)^b (z - z_A)^c e^{-\gamma \|\vec{r} - \vec{R}_A\|}, \quad (2.43)$$

où  $N_{STO}$  est une constante de normalisation,  $\gamma$  est un paramètre caractérisant l'étendue spatiale de la fonction, et les indices  $a$ ,  $b$ , et  $c$  sont des entiers naturels renseignant sur le type d'orbitales représenté ( $s$ ,  $p$ ,...). Ces fonctions sont intéressantes d'un point de vue physique, car elles sont proches des fonctions d'ondes hydrogénoïdes. Cependant leur utilisation est coûteuse d'un point de vue calculatoire.

Il est aussi possible d'utiliser des fonctions dites GTO, pour Gaussian-Type Orbitals. Centrées sur l'atome  $A$ , elles s'écrivent :

$$\chi_{\nu,A}^{GTO} = N_{GTO} (x - x_A)^a (y - y_A)^b (z - z_A)^c e^{-\alpha \|\vec{r} - \vec{R}_A\|^2}, \quad (2.44)$$

où les constantes  $N_{GTO}$  et  $\alpha$  sont respectivement reliées à la normalisation et à l'étendue spatiale de l'orbitale.  $a$ ,  $b$ , et  $c$  sont des entiers naturel qui déterminent le type d'orbitales. L'avantage des GTO provient du fait que le produit de deux de ces fonctions est une GTO. L'inconvénient de ces fonctions est qu'elles ont un comportement bien différent des fonctions d'ondes hydrogénoïdes à courte et à longue distance.

En pratique, afin de réduire les coûts de calcul, des bases contractées sont utilisées. Les bases contractées, notées  $\chi^{contracte}$  sont des combinaisons linéaires de fonctions dites primitives,  $\chi^{primitive}$ , telles que :

$$\chi_{\nu,A}^{contracte} = \sum_{\mu=1}^g d_{\mu,\nu} \chi_{\mu,A}^{primitive}, \quad (2.45)$$

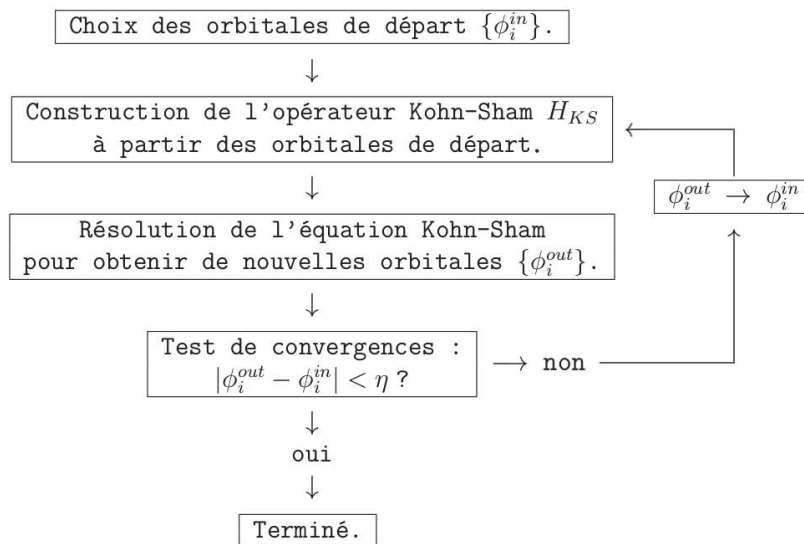
où le nombre et la valeur des coefficients  $d_{\mu,\nu}$  ainsi que les exposants des fonctions primitives sont optimisés sur des données expérimentales.

Il est aussi possible d'exprimer les orbitales sur des bases d'ondes planes. Ce choix est naturellement bien adapté pour décrire des systèmes périodiques sans électrons de cœur.

Il est possible de ne pas traiter explicitement les électrons de cœur, qui n'interviennent pas de manière directe dans les liaisons chimiques, afin d'alléger les temps de calcul tout en gardant une précision convenable. Pour cela, on remplace leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel effectif appelé « pseudo-potentiel » [5].

### 2.3.5 Procédures SCF

Nous avons vu que pour des théories Hartree-Fock et Kohn-Sham, l'hamiltonien dépend des orbitales. Les équations sont résolues via des méthodes itératives auto-cohérentes (d'acronyme SCF pour Self-Consistent-Fields en anglais).



**FIGURE 2.1:** Schéma de la procédure itérative auto-cohérente (SCF) utilisée pour déterminer les orbitales Kohn-Sham en DFT. Le symbole  $\eta$  représente le critère de convergence de la procédure.

La procédure SCF utilisée en DFT pour déterminer les orbitales dans l'approche Kohn-Sham est illustrée dans la figure 2.1. Un ensemble d'orbitales occupées  $\{\phi^{in}\}$  est construit. Ces orbitales servent à déterminer l'opérateur Kohn-Sham. Les fonctions propres de cette opérateur  $\{\phi^{out}\}$  sont calculées. Les différences sur les énergies et les orbitales entre deux itérations successives sont évaluées. Si ces différences sont plus importantes qu'un critère donné, les orbitales  $\{\phi^{out}\}$  deviennent  $\{\phi^{in}\}$  et servent à construire un nouvel opérateur. Ce nouvel opérateur donnera de nouvelles orbitales et ainsi de suite. Si la convergence est atteinte la procédure s'arrête, et les dernières orbitales calculées sont conservées.

## 2.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Nous avons vu que la DFT est une théorie qui permet de calculer les caractéristiques de l'état fondamental. Pour décrire l'évolution d'un système soumis à une perturbation qui dépend du temps, une extension de cette théorie est nécessaire. Dans cette partie, nous allons présenter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, connue sous l'acronyme TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory. Nous allons premièrement introduire les théorèmes de Runge et Gross qui permettent d'établir un formalisme proche de celui développé par Hohenberg, Kohn et Sham pour des problèmes dépendants du temps. Puis nous présenterons l'approche de Casida qui permet de calculer les spectres d'absorption de systèmes moléculaires. Pour aller plus loin, le lecteur pourra consulter les ouvrages[16, 17, 18].

### 2.4.1 Fondements de la TDDFT

La TDDFT a vu le jour grâce à deux théorèmes de Runge et Gross, publiés en 1984[19]. Le premier fournit une correspondance entre la densité et le potentiel externe dépendant du temps, et le second un principe variationnel permettant de déterminer la densité exacte.

Considérons un système composé de  $n$  électrons en interaction avec un potentiel dépendant du temps. L'hamiltonien  $H(t)$  associé à ce système s'écrit :

$$H(t) = T_e + V_{ee} + v(t), \quad (2.46)$$

où  $T_e$  et  $V_{ee}$  représentent respectivement les opérateurs donnant l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction électron-électron, et  $v(t)$  est le potentiel externe (par exemple, le champ des noyaux et le champ électrique d'un pulse laser).

L'évolution du système associé à cet hamiltonien est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps qui permet de déterminer l'évolution temporelle d'une fonction d'onde initialement dans l'état  $\psi_e(t_0)=\psi_e^0$ . Ici, on considère que l'état initial est l'état fondamental et que le potentiel extérieur commence à subir des variations à partir de l'instant  $t_0$ .

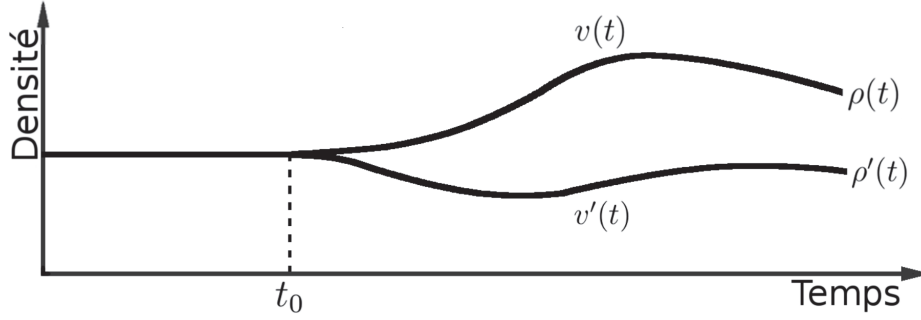
#### Premier théorème de Runge-Gross

*Deux densités  $\rho(\vec{r}, t)$  et  $\rho'(\vec{r}, t)$  évoluant depuis un même état  $\psi_e^0=\psi_e(t_0)$  sous l'effet de deux potentiels externes différents  $v(\vec{r}, t)$  et  $v'(\vec{r}, t) \neq v(\vec{r}, t) + c(t)$ , tels que ces potentiels peuvent s'exprimer sous la forme d'un développement de Taylor, deviendront différentes immédiatement après  $t_0$ .*

Ce théorème montre qu'un seul potentiel  $v(\vec{r}, t)$  est associé à une densité  $\rho(\vec{r}, t)$ .

## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

Or le potentiel fixe la densité; il y a donc une relation de bijection entre densité et potentiel. Cette bijection implique que la fonction d'onde électronique  $\psi_e(\vec{r}, t)$  est une fonctionnelle de la densité dépendante du temps et de l'état initial  $\psi_e^0$ . Le premier théorème de Runge-Gross est illustré dans la figure 2.2. La démonstration détaillée de ce théorème est donnée dans la référence[16]. Le potentiel externe doit être scalaire et doit pouvoir s'exprimer sous la forme  $v(\vec{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k v(\vec{r}, t)}{\partial t^k} (t - t_0)^k$ . Les potentiels associés à des champs magnétiques dépendants du temps sont ainsi exclus<sup>1</sup>.



**FIGURE 2.2:** Illustration du premier théorème de Runge-Gross. Des potentiels externes dépendant du temps allumés à un instant  $t_0$  donneront des densités électroniques différentes immédiatement après l'instant  $t_0$ [16].

Le fait que la fonction d'onde soit une fonctionnelle de la densité est important car cela permet d'exprimer toutes les observables sous la forme :

$$O[\rho](t) = \langle \psi_e[\rho](t) | O(t) | \psi_e[\rho](t) \rangle, \quad (2.47)$$

où  $O$  est une observable quelconque associée au système étudié. La connaissance de la densité donne donc, au moins d'un point de vue formel, tout ce qui est nécessaire à l'évaluation d'une observable associée à un ensemble d'électrons en interaction avec un potentiel dépendant du temps.

### Second théorème de Runge-Gross

*L'intégrale d'action  $A[\rho]$  relative à un système électronique soumis à un potentiel externe  $v(\vec{r}, t)$  dépendant du temps peut être exprimée à l'aide d'une fonctionnelle universelle de la densité  $B[\rho]$ . La densité du système est celle qui minimise l'intégrale d'action.*

L'intégrale d'action est définie par :

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \psi_e[\rho](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - H(t) | \psi_e[\rho](t) \rangle dt. \quad (2.48)$$

1. Le cas de perturbations engendrées par des potentiels vectoriels dépendants du temps peuvent être traités par la théorie dite « Time-Dependent-Current DFT »[16].



## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

En utilisant l'hamiltonien associé à un système moléculaire en interaction avec un potentiel dépendant du temps (2.46), il est en effet possible d'exprimer l'intégrale d'action (2.48) sous la forme :

$$A[\rho] = \underbrace{\int_{t_0}^{t_1} \langle \psi_e[\rho](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - T_e - V_{ee} | \psi_e[\rho](t) \rangle dt}_{B[\rho]} - \int_{t_0}^{t_1} \int v(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} dt, \quad (2.49)$$

où la fonctionnelle  $B[\rho]$  est qualifiée d'universelle car elle ne dépend pas du potentiel externe.

En toute rigueur, l'expression de l'intégrale d'action (2.48) donnée par Runge et Gross est problématique car elle ne respecte pas le principe de causalité[20]. D'autres formulations du principe variationnel outrepassant ce problème existent[21, 22] et permettent d'accéder à la densité électronique dépendante du temps.

Les deux théorèmes de Runge-Gross ne nous renseignent pas quant à l'expression de la fonctionnelle  $B[\rho]$ . Pour déterminer la densité dépendante du temps et ainsi accéder aux observables, il faut trouver une expression de la fonctionnelle universelle qui permette de calculer la densité électronique dépendante du temps.

### 2.4.2 Équation de Kohn-Sham dépendante du temps

Il est possible d'utiliser une approche similaire à celle proposée par Kohn et Sham pour réaliser des calculs à partir des théorèmes de Runge et Gross. Il est établi que la densité électronique dépendante du temps d'un système d'électrons partant d'un état initial donné peut être reproduite par un système de particules indépendantes, occupant des orbitales  $\{\phi_i\}$ , et évoluant dans un potentiel fictif[23]. La fonctionnelle  $B[\rho]$  de l'équation (2.49) peut s'écrire sous la forme :

$$B[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int_{t_0}^{t_1} \langle \phi_i(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i(t) \rangle dt - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1, t) \rho(\vec{r}_2, t)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 dt - A_{xc}[\rho]. \quad (2.50)$$

Et la densité électronique dépendante du temps est connue en calculant :

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r}, t)|^2. \quad (2.51)$$

La fonctionnelle  $B[\rho]$  contient un terme relatif à l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes, un terme d'interaction coulombienne, et la fonctionnelle action d'échange-corrélation  $A_{xc}$ . Cette dernière joue un rôle équivalent à celui de la fonctionnelle d'échange-corrélation dans le cas statique. La minimisation de  $A[\rho]$  conduit aux équations

## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

Kohn-Sham dépendantes du temps :

$$H_{KS}\phi_i(\vec{r}_i, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(\vec{r}_i, t) \right] \phi_i(\vec{r}_i, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}_i, t), \quad (2.52)$$

avec la condition initiale contraignant  $\psi_e^0 = \psi_e(t_0)$  à être l'état fondamental. Le potentiel effectif s'exprime sous la forme :

$$v_{KS}(\vec{r}, t) = v(\vec{r}, t) + v_H(\vec{r}, t) + v_{xc}(\vec{r}, t), \quad (2.53)$$

où  $v_{xc}(\vec{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)}$  est le potentiel d'échange-corrélation,  $v_H$  est le potentiel d'Hartree, et  $v$  le potentiel externe. L'expression analytique de  $v_{xc}$  n'est pas connue, mais elle doit respecter certaines conditions détaillées dans la référence[16].

Le potentiel d'échange-corrélation en un point  $\vec{r}$  et à un instant  $t$  dépend a priori de la densité à tous les instants précédents, et à toutes les positions; les dépendances en temps et en espace de  $v_{xc}(\vec{r}, t)$  ne sont pas locales. Ignorer ces dépendances simplifie considérablement le problème. L'approximation adiabatique consiste à exprimer  $v_{xc}(\vec{r}, t)$  en utilisant l'expression d'une fonctionnelle d'échange-corrélation provenant de la théorie statique. On a alors :

$$A_{xc}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} E_{xc}[\rho_t] dt, \quad (2.54)$$

où  $\rho_t$  correspond à la densité à l'instant  $t$ ; c'est une fonction de la variable  $r$  uniquement, car  $t$  est un paramètre fixé. Le terme adiabatique renvoie au fait que l'on considère que le système électronique s'adapte instantanément aux variations de potentiel auquel il est soumis. En d'autres termes, le potentiel d'échange-corrélation n'a pas de mémoire; il a une dépendance temporelle uniquement dans le sens où il dépend de la densité évaluée à un instant  $t$ . On écrit :

$$v_{xc}[\rho](\vec{r}, t) = v_{xc}[\rho_t](\vec{r}). \quad (2.55)$$

Les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps et l'approximation adiabatique nous donnent en principe tout ce dont nous avons besoin pour calculer la densité au cours du temps. Nous allons désormais voir comment il est, en pratique, possible d'utiliser ces équations et la théorie de la réponse linéaire afin de calculer certaines observables. Puis, nous discuterons plus spécifiquement de la modélisation de spectres d'absorption en TDDFT.

### 2.4.3 Théorie de la réponse linéaire

Nous voulons donc déterminer la densité électronique  $\rho(\vec{r}, t)$  d'un système en contact avec un champ extérieur  $v(\vec{r}, t)$  en considérant que la réponse du système à une perturbation est linéaire. Le potentiel externe et la densité électronique dépendante du temps

## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

peuvent s'exprimer à partir des termes présents dans le cas statique en ajoutant une perturbation. On a alors :

$$v(\vec{r}, t) = v(\vec{r}) + \delta v(\vec{r}, t), \quad (2.56)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}) + \delta \rho(\vec{r}, t), \quad (2.57)$$

où  $v(\vec{r})$  et  $\rho(\vec{r})$  sont respectivement le potentiel externe et la densité électronique dans l'état fondamental.  $\delta v(\vec{r}, t)$  est une perturbation et  $\delta \rho(\vec{r}, t)$  est la réponse linéaire à la perturbation. Au premier ordre, on a la relation[24] :

$$\delta \rho(\vec{r}, t) = \iint \chi(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \delta v(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt', \quad (2.58)$$

avec

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \frac{\delta \rho(\vec{r}, t)}{\delta v(\vec{r}', t')}. \quad (2.59)$$

Le terme  $\chi$  représente la fonction réponse du système. Cette fonction joue un rôle central dans la théorie de la réponse linéaire car elle permet de calculer les variations que subit la densité électronique sous l'effet d'une perturbation dépendante du temps.

Dans l'approche Kohn-Sham, on exprime le potentiel effectif dépendant du temps sous la forme :

$$v_{KS}(\vec{r}, t) = v_{KS}(\vec{r}) + \delta v_{KS}(\vec{r}, t), \quad (2.60)$$

où  $\delta v_{KS}(\vec{r}, t)$  est une perturbation du potentiel effectif. La variation de densité et la fonction réponse du système de particules dans un potentiel effectif s'écrivent :

$$\delta \rho(\vec{r}, t) = \iint \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \delta v_{KS}(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt', \quad (2.61)$$

et :

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \frac{\delta \rho(\vec{r}, t)}{\delta v_{KS}(\vec{r}', t')}. \quad (2.62)$$

Avec les relations (2.58) et (2.61), on peut écrire :

$$\iint \chi(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \delta v(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt' = \iint \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \delta v_{KS}(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt'. \quad (2.63)$$

Si on remplace le potentiel Kohn-Sham par son expression (2.53), la relation (2.63) donne :

$$\begin{aligned} \delta \rho(\vec{r}, t) &= \iint \chi(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \delta v(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt' \\ &= \iint \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') (\delta v(\vec{r}', t') + \delta v_H(\vec{r}', t') + \delta v_{xc}(\vec{r}', t')) d\vec{r}' dt'. \end{aligned} \quad (2.64)$$

## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

On peut développer les termes perturbatifs  $\delta v_H$  et  $\delta v_{xc}$ , et, avec l'expression explicite de la fonction réponse (2.59), on obtient :

$$\begin{aligned}\delta v_H(\vec{r}', t') &= \iiint \frac{\delta v_H(\vec{r}', t')}{\delta \rho(\vec{r}_1, t_1)} \frac{\delta \rho(\vec{r}_1, t_1)}{\delta v(\vec{r}_2, t_2)} \delta v(\vec{r}_2, t_2) d\vec{r}_1 dt_1 d\vec{r}_2 dt_2, \\ &= \iiint \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}'\|} \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_1, t_2) \delta v(\vec{r}_2, t_2) d\vec{r}_1 dt_1 d\vec{r}_2 dt_2.\end{aligned}\quad (2.65)$$

$$\begin{aligned}\delta v_{xc}(\vec{r}', t') &= \iiint \frac{\delta v_{xc}(\vec{r}', t')}{\delta \rho(\vec{r}_1, t_1)} \frac{\delta \rho(\vec{r}_1, t_1)}{\delta v(\vec{r}_2, t_2)} \delta v(\vec{r}_2, t_2) d\vec{r}_1 dt_1 d\vec{r}_2 dt_2, \\ &= \iiint f_{xc}(\vec{r}', \vec{r}_1, t', t_1) \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_1, t_2) \delta v(\vec{r}_2, t_2) d\vec{r}_1 dt_1 d\vec{r}_2 dt_2.\end{aligned}\quad (2.66)$$

Le terme  $f_{xc}(\vec{r}', \vec{r}_1, t', t_1) = \frac{\delta v_{xc}(\vec{r}', t')}{\delta \rho(\vec{r}_1, t_1)}$  de l'équation (2.66) représente la dérivée du potentiel d'échange-corrélation par rapport à la densité dépendante du temps. Ce terme est appelé noyau d'échange-corrélation.

Les équations (2.64), (2.65) et (2.66) permettent d'écrire :

$$\begin{aligned}\chi(\vec{r}, \vec{r}', t, t') &= \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \\ &+ \iiint \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_1, t, t_1) \left( \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} + f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_1, t_2) \right) \chi(\vec{r}_2, \vec{r}', t_2, t') d\vec{r}_1 dt_1 d\vec{r}_2 dt_2.\end{aligned}\quad (2.67)$$

L'équation (2.67) est appelée équation de Dyson. Une expression de  $f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_1, t_2)$  doit être trouvée afin de calculer la fonction réponse du système électronique<sup>2</sup>. Dans l'approximation adiabatique, le noyau d'échange-corrélation est donné via l'expression (2.55) et s'écrit :

$$f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \delta(t - t') \frac{\delta v_{xc}[\rho_t](\vec{r})}{\delta \rho_t(\vec{r}')}. \quad (2.68)$$

La fonction réponse des particules Kohn-Sham peut être exprimée grâce à la théorie des perturbations. Dans l'approche Kohn-Sham, le système est décrit avec des orbitales mono-électroniques  $\{\phi_i\}$  et les états excités via des mono-excitations. Une mono-excitation transfère un électron contenu dans une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle. Dans l'espace des fréquences, la fonction réponse d'un système Kohn-Sham peut s'exprimer sous la forme :

---

2. Il est également possible d'ignorer  $f_{xc}$ . Le fait de considérer que le noyau d'échange-corrélation est nul s'appelle l'approximation RPA (pour Random Phase Approximation). Le nom Random Phase Approximation est historique et provient de travaux antérieurs à la TDDFT. Il n'y a aucun rapport ici avec une phase aléatoire.

$$\begin{aligned}
\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \frac{\delta\rho(\vec{r}, \omega)}{\delta v_{KS}(\vec{r}', \omega)}, \\
&= \sum_{i=1}^{occ.} \sum_{s=1}^{virt.} \left( \frac{\phi_s^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}') \phi_i^*(\vec{r}) \phi_s(\vec{r})}{\omega - (\xi_s - \xi_i) + i\eta} - \frac{\phi_i^*(\vec{r}') \phi_s(\vec{r}') \phi_s^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})}{\omega + (\xi_s - \xi_i) + i\eta} \right), \\
&= \sum_{i,s=1}^{\infty} (f_s - f_i) \frac{\phi_i^*(\vec{r}') \phi_s(\vec{r}') \phi_s^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})}{\omega - (\xi_i - \xi_s) + i\eta}, \tag{2.69}
\end{aligned}$$

où les états occupés et virtuels sont respectivement désignés par les lettres  $i$  et  $s$ .  $f_i$  et  $f_s$  sont les nombres d'occupation de l'état fondamental, ils prennent la valeur 1 pour des orbitales occupées, et 0 pour des orbitales vides.  $\xi_i$  et  $\xi_s$  désignent respectivement les énergies des orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_s$ .

#### 2.4.4 L'approche de Casida

Nous allons désormais expliciter les différentes étapes qui permettent de calculer des spectres d'absorption en TDDFT dans le cadre de la réponse linéaire, proposées pour la première fois en 1995 par Casida[18]. Pour cette démonstration, nous nous plaçons dans le domaine des fréquences, et nous considérons explicitement le spin des électrons.

On introduit  $\delta P_{i\sigma}$ , terme représentant la variation au premier ordre d'un élément de la matrice densité relatif aux orbitales  $i$  et  $s$  dans le formalisme de la seconde quantification. L'indice  $\sigma$  est relatif au spin.  $\delta P_{i\sigma}$  peut s'exprimer comme[18] :

$$\delta P_{i\sigma}(\omega) = \sum_{\sigma'} \sum_{i',s'=1}^{\infty} \chi_{KS, is\sigma, i's'\sigma'}(\omega) \delta v_{KS, i's'\sigma'}(\omega), \tag{2.70}$$

où  $\chi_{KS, is\sigma, i's'\sigma'}$  est appelée fonction réponse généralisée, et où  $\delta v_{KS, i's'\sigma'}$  représente la variation du potentiel Kohn-Sham.

Si on considère des orbitales orthonormées, on peut exprimer la fonction réponse généralisée du système Kohn-Sham à partir de l'équation (2.69), et on obtient[18] :

$$\chi_{KS, is\sigma, i's'\sigma'}(\omega) = (f_{s\sigma} - f_{i\sigma}) \frac{\delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'}}{\omega - \omega_{is\sigma}}, \tag{2.71}$$

où nous avons défini  $\omega_{is\sigma} = \xi_{i\sigma} - \xi_{s\sigma}$ , et où nous avons négligé la partie complexe du dénominateur[16]. Avec les équations (2.71) et (2.70), nous pouvons exprimer le potentiel Kohn-Sham sous la forme :

$$\delta v_{KS, is\sigma}(\omega) = \sum_{\sigma'} \sum_{i',s'=1}^{\infty} \delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'} \frac{\omega - \omega_{i's'\sigma'}}{f_{s'\sigma'} - f_{i'\sigma'}} \delta P_{i's'\sigma'}. \tag{2.72}$$

## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

Nous choisissons de réécrire la variation du potentiel Kohn-Sham (2.53) dans le domaine des fréquences sous la forme :

$$\delta v_{KS, is\sigma}(\omega) = \delta v_{is\sigma}(\omega) + \delta v_{Hxc, is\sigma}(\omega), \quad (2.73)$$

où  $\delta v_{Hxc}$  prend en compte à la fois la variation du potentiel de Hartree, et celle du potentiel d'échange-corrélation. On définit la matrice de couplage  $K_{is\sigma, i's'\sigma'}$  telle que :

$$K_{is\sigma, i's'\sigma'}(\omega) = \frac{\partial v_{Hxc, is\sigma}(\omega)}{\partial P_{i's'\sigma'}(\omega)}, \quad (2.74)$$

et on a la relation :

$$\delta v_{Hxc, is\sigma}(\omega) = \sum_{\sigma'} \sum_{i's'=1}^{\infty} K_{is\sigma, i's'\sigma'}(\omega) \delta P_{i's'\sigma'}(\omega). \quad (2.75)$$

Nous pouvons écrire la matrice de couplage à partir de l'équation (2.74), de la définition du potentiel  $v_{Hxc}$  et des équations (2.65) et (2.66) sous la forme :

$$K_{is\sigma, i's'\sigma'} = \iint \phi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \phi_{s\sigma}(\vec{r}) \left[ \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} + f_{xc, \sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \right] \phi_{i'\sigma'}(\vec{r}') \phi_{s'\sigma'}^*(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.76)$$

Lorsque les orbitales sont réelles, ce qui est généralement le cas dans les calculs de chimie quantique, on a les relations :

$$K_{is\sigma, i's'\sigma'} = K_{si\sigma, i's'\sigma'} = K_{is\sigma, s'i'\sigma'} = K_{si\sigma, s'i'\sigma'}. \quad (2.77)$$

Avec les expressions des potentiels (2.72) et (2.75), il est possible de réécrire la relation (2.73) sous la forme :

$$\begin{aligned} \delta v_{is\sigma}(\omega) &= \delta v_{KS, is\sigma}(\omega) - \delta v_{Hxc, is\sigma}(\omega), \\ &= \sum_{\sigma'} \sum_{i', s'=1}^{\infty} \left[ \delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'} \frac{\omega - \omega_{i's'\sigma'}}{f_{s'\sigma'} - f_{i'\sigma'}} - K_{is\sigma, i's'\sigma'}(\omega) \right] \delta P_{i's'\sigma'}(\omega). \end{aligned} \quad (2.78)$$

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous prenons en compte uniquement les mono-excitations, ainsi, seuls les termes dits trou-particule et particule-trou contribuent. Ces termes sont respectivement relatifs à un électron partant d'une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle et inversement. Les opérateurs présents ici sont hermitiques, il est donc possible de considérer uniquement les termes trou-particule, les termes particule-trou étant leur complexe conjugué. On peut ainsi écrire l'équation (2.78) en séparant ces termes dans la somme. Sans expliciter la dépendance en  $\omega$  de  $v$ ,  $K$  et  $P$  afin d'alléger les notations, on écrit :

$$\begin{aligned}
\delta v_{is\sigma} &= \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} \left[ \delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'} \frac{\omega - \omega_{i's'\sigma'}}{f_{s'\sigma'} - f_{i'\sigma'}} - K_{is\sigma, i's'\sigma'} \right] \delta P_{i's'\sigma'} - \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} K_{is\sigma, s'i'\sigma'} \delta P_{s'i'\sigma'}, \\
\delta v_{si\sigma} &= \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} \left[ \delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'} \frac{\omega - \omega_{s'i'\sigma'}}{f_{i'\sigma'} - f_{s'\sigma'}} - K_{si\sigma, s'i'\sigma'} \right] \delta P_{s'i'\sigma'} - \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} K_{si\sigma, i's'\sigma'} \delta P_{i's'\sigma'}.
\end{aligned} \tag{2.79}$$

La première ligne correspond aux composantes trou-particule de  $\delta v$ , et la seconde aux composantes particule-trou. Lorsque l'on considère des orbitales réelles, on a (2.77)  $K_{si\sigma, s'i'\sigma'} = K_{is\sigma, i's'\sigma'}$ ,  $K_{si\sigma, i's'\sigma'} = K_{is\sigma, s'i'\sigma'}$ . On a aussi les égalités  $P_{s'i'\sigma'} = P_{i's'\sigma'}^*$ ,  $v_{si\sigma} = v_{is\sigma}^*$  et  $\omega_{s'i'\sigma'} = -\omega_{i's'\sigma'}$ , et les équations (2.79) peuvent ainsi être réécrites :

$$\begin{aligned}
\delta v_{is\sigma} &= \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} \left[ -\omega \frac{\delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'}}{f_{i'\sigma'} - f_{s'\sigma'}} + \frac{\delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'} \omega_{i's'\sigma'}}{f_{i'\sigma'} - f_{s'\sigma'}} - K_{is\sigma, i's'\sigma'} \right] \delta P_{i's'\sigma'} \\
&\quad - \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} K_{is\sigma, s'i'\sigma'} \delta P_{i's'\sigma'}^*, \\
\delta v_{is\sigma}^* &= \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} \left[ \omega \frac{\delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'}}{f_{i'\sigma'} - f_{s'\sigma'}} + \frac{\delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'} \omega_{i's'\sigma'}}{f_{i'\sigma'} - f_{s'\sigma'}} - K_{is\sigma, i's'\sigma'} \right] \delta P_{i's'\sigma'}^* \\
&\quad - \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} K_{is\sigma, s'i'\sigma'} \delta P_{i's'\sigma'}.
\end{aligned} \tag{2.80}$$

En posant :

$$\begin{aligned}
A_{is\sigma, i's'\sigma'}(\omega) &= \frac{\delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'} \omega_{i's'\sigma'}}{f_{i'\sigma'} - f_{s'\sigma'}} - K_{is\sigma, i's'\sigma'}(\omega), \\
B_{is\sigma, i's'\sigma'}(\omega) &= -K_{is\sigma, s'i'\sigma'}(\omega), \\
C_{is\sigma, i's'\sigma'} &= \frac{\delta_{ii'} \delta_{ss'} \delta_{\sigma\sigma'}}{f_{i'\sigma'} - f_{s'\sigma'}}.
\end{aligned} \tag{2.81}$$

il est possible d'écrire les équations (2.80) sous la forme :

$$\begin{aligned}
\delta v_{is\sigma} &= \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} [(-\omega C_{is\sigma, i's'\sigma'} + A_{is\sigma, i's'\sigma'}) \delta P_{i's'\sigma'} + B_{is\sigma, i's'\sigma'}] \delta P_{i's'\sigma'}^*, \\
\delta v_{is\sigma}^* &= \sum_{i',s'\sigma'}^{f_{i'\sigma'} > f_{s'\sigma'}} [(\omega C_{is\sigma, i's'\sigma'} + A_{is\sigma, i's'\sigma'}) \delta P_{i's'\sigma'}^* + B_{is\sigma, i's'\sigma'}] \delta P_{i's'\sigma'}.
\end{aligned} \tag{2.82}$$

## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

Les nombres d'occupation prennent les valeurs 0 ou 1, et seules les excitations particule-trou ou trou-particule sont considérées. Cela permet d'écrire  $C_{is\sigma, i's'\sigma'} = \delta_{ii'}\delta_{ss'}\delta_{\sigma\sigma'}$ . Les équations (2.82) peuvent être exprimées sous une forme matricielle :

$$\left[ \omega \begin{pmatrix} -\mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \delta\mathbf{P} \\ \delta\mathbf{P}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta\mathbf{v} \\ \delta\mathbf{v}^* \end{pmatrix}, \quad (2.83)$$

où les éléments des matrices  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  sont donnés par les relations (2.81), et où  $\mathbf{1}$  représente la matrice identité, et  $\mathbf{0}$  la matrice nulle. Comme en témoignent les relations (2.70) et (2.71), pour une résonance, la réponse de la matrice densité est infinie (même si la perturbation est finie). Par conséquent, en notant  $\omega_I$  la fréquence d'excitation, résoudre (2.83) est équivalent à chercher les valeurs et vecteurs propres :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_I \\ \mathbf{Y}_I \end{pmatrix} = \omega_I \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_I \\ \mathbf{Y}_I \end{pmatrix}. \quad (2.84)$$

Les relations (2.84) peuvent être réécrites sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} + \mathbf{B} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{A} - \mathbf{B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_I + \mathbf{Y}_I \\ \mathbf{X}_I - \mathbf{Y}_I \end{pmatrix} = \omega_I \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ \mathbf{1} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_I + \mathbf{Y}_I \\ \mathbf{X}_I - \mathbf{Y}_I \end{pmatrix}. \quad (2.85)$$

À partir de cette dernière expression, on obtient :

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{X}_I + \mathbf{Y}_I) = \omega_I^2(\mathbf{X}_I + \mathbf{Y}_I). \quad (2.86)$$

Cette forme est difficile à manipuler car la matrice  $(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})$  n'est pas symétrique. Lorsque l'on considère des nombres d'occupation égaux à l'unité ou nul, les relations (2.81) donnent :

$$A_{is\sigma, i's'\sigma'}(\omega) - B_{is\sigma, i's'\sigma'}(\omega) = \delta_{ii'}\delta_{ss'}\delta_{\sigma\sigma'}\omega_{i's'\sigma'}, \quad (2.87)$$

ce qui montre que la matrice  $\mathbf{A} - \mathbf{B}$  est diagonale, réelle, et indépendante de l'énergie. En multipliant l'équation (2.86) par  $(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}}$ , on obtient une forme plus facile à manipuler :

$$\underbrace{(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}}(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}}}_{\mathbf{\Omega}} \underbrace{(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}}(\mathbf{X}_I + \mathbf{Y}_I)}_{\mathbf{F}_I} = \omega_I^2 \underbrace{(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}}(\mathbf{X}_I + \mathbf{Y}_I)}_{\mathbf{F}_I}. \quad (2.88)$$

Cette dernière relation est connue sous le nom d'équation de Casida, et s'écrit généralement sous la forme :

$$\mathbf{\Omega}\mathbf{F}_I = \omega_I^2\mathbf{F}_I. \quad (2.89)$$

En utilisant les expressions explicites des éléments qui composent la matrice  $\mathbf{\Omega}$ , données par les relations (2.81) et (2.88), l'équation de Casida s'écrit :

$$\sum_{i's'\sigma'} [\delta_{ii'}\delta_{ss'}\delta_{\sigma\sigma'}\omega_{i's'\sigma'}^2 + 2\sqrt{\omega_{is\sigma}\omega_{i's'\sigma'}}K_{is\sigma, i's'\sigma'}] F_{i's'\sigma'} = \omega_I^2 F_{is\sigma}. \quad (2.90)$$



## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

Résoudre ces équations permet de déterminer les énergies d'excitation  $\omega_I$  et les variations de la matrice densité. La résolution de l'équation de Casida est lourde et il existe différentes approximations qui la simplifient. La plus populaire est appelée TDA, pour Tamm-Dancoff Approximation et consiste à imposer  $\mathbf{B}=\mathbf{0}$ .

Obtenir un spectre d'absorption nécessite de calculer les probabilités de transition entre états. Considérons que la perturbation dépendante du temps à laquelle est soumis le système étudié soit un champ électrique monochromatique  $\vec{\mathcal{E}}(t)$ . Le potentiel externe dépendant du temps correspondant à ce champ s'écrit en unité atomique :

$$\delta v(t) = \vec{r} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) = \sum_{a=x,y,z} r_a \mathcal{E}_a(t). \quad (2.91)$$

Dans le cas où les variations du champ électrique sont trop rapides pour permettre une réponse des noyaux, la variation du moment dipolaire est entièrement électronique. On note  $\mu_b(t)$  la projection du moment dipolaire électronique suivant la direction  $b$ . Par définition du moment dipolaire on a :

$$\delta \mu_b(t) = - \int r_b \delta \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} = - \iint r_b \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta v(\omega) d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.92)$$

En explicitant la fonction réponse et en utilisant l'expression de la variation de potentiel donnée en (2.91) on obtient :

$$\delta \mu_b(\omega) = - \sum_{a=x,y,z} \sum_{I=1}^{\infty} \left( \frac{\langle \psi_{Ie}^0 | r_b | \psi_e^0 \rangle \langle \psi_e^0 | r_a | \psi_{Ie}^0 \rangle}{\omega - \omega_I^0} - \frac{\langle \psi_e^0 | r_a | \psi_{Ie}^0 \rangle \langle \psi_{Ie}^0 | r_b | \psi_e^0 \rangle}{\omega + \omega_I^0} \right) \mathcal{E}_a, \quad (2.93)$$

où  $\psi_e^0$  désigne l'état fondamental et  $\psi_{Ie}^0$  l'état excité numéro  $I$ , et avec  $r_a = \sum_{i=1}^n r_{a,i}$ , avec  $n$  représentant le nombre d'électrons et  $r_{a,i}$  la composante  $a$  de l'opérateur position appliquée à l'électron  $i$ . La polarisabilité dynamique, notée  $\alpha$ , est le tenseur qui permet de relier le champ électrique et le moment dipolaire :

$$\delta \mu_b(\omega) = \sum_{a=x,y,z} \alpha_{b,a}(\omega) \mathcal{E}_a(\omega). \quad (2.94)$$

En utilisant le fait que  $\langle \psi_e^0 | r_a | \psi_{Ie}^0 \rangle \langle \psi_{Ie}^0 | r_b | \psi_e^0 \rangle = \langle \psi_e^0 | r_b | \psi_{Ie}^0 \rangle \langle \psi_{Ie}^0 | r_a | \psi_e^0 \rangle$ , la polarisabilité dynamique s'exprime comme :

$$\alpha_{b,a}(\omega) = \sum_{I=1} \frac{f_{I,ba}}{\omega_I^2 - \omega^2}, \quad (2.95)$$

avec :

$$f_{I,ba} = 2\omega_I \langle \psi_e^0 | r_b | \psi_{Ie}^0 \rangle \langle \psi_{Ie}^0 | r_a | \psi_e^0 \rangle. \quad (2.96)$$

La polarisabilité dynamique moyenne est définie par :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{a=x,y,z} \alpha_{a,a}(\omega) = \sum_{I=1} \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2}, \quad (2.97)$$

## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

---

avec la force d'oscillateur  $f_I$  :

$$f_I = \frac{1}{3} (f_{I,xx} + f_{I,yy} + f_{I,zz}) = \frac{2\omega_I}{3} (|\langle \psi_e^0 | x | \psi_{Ie}^0 \rangle|^2 + |\langle \psi_e^0 | y | \psi_{Ie}^0 \rangle|^2 + |\langle \psi_e^0 | z | \psi_{Ie}^0 \rangle|^2). \quad (2.98)$$

$f_I$  est un nombre relié à la probabilité d'absorption de la lumière et donne l'intensité relative des différents pics qui composent un spectre d'absorption.

Il est possible d'exprimer le moment dipolaire  $\delta\mu_b(t)$  via la matrice densité. En remplaçant la fonction réponse de l'équation (2.92) par la fonction réponse généralisée dont l'expression est donnée dans la relation (2.70), on obtient :

$$\delta\mu_b(\omega) = - \sum_{i\sigma} r_{b,i\sigma} \delta P_{i\sigma}. \quad (2.99)$$

Avec la relation (2.94) on peut exprimer la polarisabilité dynamique comme :

$$\alpha_{b,a}(\omega) = - \sum_{i\sigma} r_{b,i\sigma} \frac{\delta P_{i\sigma}}{\mathcal{E}_a}. \quad (2.100)$$

Si on ne somme que sur les termes particule-trou, la polarisabilité peut s'écrire :

$$\alpha_{b,a}(\omega) = - \sum_{i\sigma}^{f_{i\sigma'} > f_{\sigma'}} 2r_{b,i\sigma} \frac{\delta P_{i\sigma}}{\mathcal{E}_a}. \quad (2.101)$$

Si on fait le même raisonnement que celui qui permet de passer de l'équation (2.84) à l'expression (2.88) en considérant explicitement les éléments de la matrice densité et les variations du potentiel extérieur, on peut écrire[18] :

$$\text{Re}(\delta P) = (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} (\boldsymbol{\Omega} - \mathbf{1}\omega_I^2)^{-1} (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \delta v. \quad (2.102)$$

En réécrivant l'équation de Casida sous la forme d'un développement spectral[18], on obtient :

$$(\boldsymbol{\Omega} - \mathbf{1}\omega^2)^{-1} = \sum_I \frac{\mathbf{F}_I \mathbf{F}_I^\dagger}{\omega_I^2 - \omega^2}, \quad (2.103)$$

où  $\mathbf{F}_I^\dagger$  est la matrice adjointe de  $\mathbf{F}_I$ . Avec l'équation (2.101) donnant la polarisabilité dynamique en fonction de la matrice densité, et en utilisant les relations (2.91), (2.102) et (2.103), on peut écrire :

$$\alpha_{b,a}(\omega) = -2r_b^\dagger (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \left( \sum_I \frac{\mathbf{F}_I \mathbf{F}_I^\dagger}{\omega_I^2 - \omega} \right) (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} r_a, \quad (2.104)$$

## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

où  $r_b^\dagger$  est l'opérateur adjoint de  $r_b$ . Si on identifie cette expression de la polarisabilité avec les expressions (2.95) et (2.96), on peut écrire :

$$\langle \psi_e^0 | r_b | \psi_{Ie}^0 \rangle = -\frac{1}{\sqrt{\omega_I}} r_b^\dagger (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \mathbf{F}_I. \quad (2.105)$$

Les forces d'oscillateur  $f_I$  présentées dans l'équation (2.98) sont ainsi données par :

$$f_I = \frac{2}{3} \left( |x^\dagger (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \mathbf{F}_I|^2 + |y^\dagger (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \mathbf{F}_I|^2 + |z^\dagger (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \mathbf{F}_I|^2 \right). \quad (2.106)$$

La résolution de l'équation de Casida donne les énergies d'excitation d'un système moléculaire, ainsi que les forces d'oscillateur associées aux différentes transitions, ce qui permet de calculer des spectres d'absorption.

### 2.4.5 Validation et limites de la TDDFT

Le calcul des états excités en TDDFT repose sur la détermination au préalable de l'état fondamental, une description précise de cet état est donc nécessaire pour accéder aux états excités.

Le point fort de la TDDFT est la bonne précision que cette méthode est capable de donner par rapport aux ressources informatiques qu'elle nécessite. Cette précision sur les états excités est typiquement de 0.1 à 0.5 eV. Cette incertitude est comparable à celle obtenue avec d'autres méthodes de chimie théorique bien plus coûteuses.

Les excitations multiples sont mal décrites dans le cadre de la réponse linéaire couplée à l'approximation adiabatique. Cette approximation suppose que le potentiel et le noyau d'échange-corrélation dépendent de la valeur instantanée de la densité, par conséquent, dans le domaine des fréquences, le noyau d'échange-corrélation  $f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  devient indépendant de la fréquence. Les éléments des matrices  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  sont indépendants de  $\omega$ , et seules les excitations simples sont décrites. L'ajout de termes dépendant explicitement de la fréquence au noyau d'échange-corrélation a été proposé pour décrire les doubles excitations[25, 26], mais ces corrections ne donnent pas de résultats satisfaisants[27]. Des noyaux d'échange-corrélation dits « à mémoire » qui outrepassent l'approximation adiabatique ont aussi été développés[28].

Certains états sont mal décrits avec des fonctionnelles standard. Le mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles standard à longue distance affectent notamment les états de Rydberg[29]. En effet, le comportement des fonctionnelles standard décroît beaucoup plus vite que  $\frac{1}{r}$  où  $r$  est la distance noyau-électron. L'utilisation de fonctionnelles avec un comportement asymptotique corrigé apportent une amélioration significative pour la description de ces états.

## 2.4. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DÉPENDANTE DU TEMPS

Les états à fort caractère transfert de charges, c'est-à-dire les transitions pour lesquelles le recouvrement spatial entre les orbitales de départ et d'arrivée est faible ou nul, sont également mal décrits par les fonctionnelles standard. Les énergies d'excitations de ces états sont fortement sous-estimées. Le potentiel ne reproduit pas le comportement asymptotique en  $\frac{-1}{R}$  où  $R$  est la distance entre la charge positive et la charge négative associés à l'excitation[30, 31].

Cette défaillance peut être expliquée en considérant le cas où un électron est transféré d'une orbitale  $\phi_i$  localisée sur un groupement d'atomes  $A_1$  vers une orbitale  $\phi_s$  localisée sur un autre groupement d'atomes  $A_2$  éloigné spatialement de  $A_1$ . L'énergie d'excitation vaut alors  $\Delta E_{i,s}^{exact} = I_{A_1} + AE_{A_2} - \frac{1}{R}$ , où  $I_{A_1}$  et  $AE_{A_2}$  sont respectivement l'énergie d'ionisation de  $A_1$  et l'électroaffinité de  $A_2$ , et  $R$  la distance entre  $A_1$  et  $A_2$ . Dans le cas où le recouvrement spatial entre  $A_1$  et  $A_2$  est nul, nous avons, d'après l'équation (2.76)  $K_{is\sigma,i's'\sigma'}=0$ . Dans ce cas, d'après leur définition, les éléments des matrices  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$ , dont l'expression est donnée par l'expression (2.81), s'écrivent  $A_{is\sigma,i's'\sigma'} = \delta_{ii'}\delta_{ss'}\delta_{\sigma\sigma'}\omega_{i's'\sigma'}$  et  $B_{is\sigma,i's'\sigma'} = 0$ , ce qui signifie que l'énergie d'excitation est identique à la différence entre l'énergie de l'orbitale d'arrivée  $\xi_s$  et de départ  $\xi_i$ . En DFT les orbitales occupées et virtuelles sont toutes optimisées avec le même potentiel à  $n$  électrons. Ainsi  $-\xi_i$  peut être considéré comme un potentiel d'ionisation, mais en revanche  $-\xi_s$  ne peut pas être reliée à une électro-affinité, comme le potentiel considéré est à  $n$  et non à  $n + 1$  électron,  $-\xi_s$  prend une valeur plus grande que l'électro-affinité. Par conséquent, l'énergie d'excitation d'un état à transfert de charge est nettement sous-estimée. Les mauvais résultats de la TDDFT pour les états à fort caractère transfert de charge peut être compris comme une erreur d'auto-interaction[29].

L'utilisation de fonctionnelles contenant une part d'échange Hartree-Fock croissante à longue distance permet aux éléments de matrices  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  d'avoir un comportement asymptotique en  $\frac{-1}{R}$ , ce qui permet d'améliorer la description des excitation à transfert de charge. Il a aussi été montré que les transitions à fort caractère transfert de charges peuvent être correctement décrites avec les fonctionnelles standard à condition de développer les équations au-delà de la réponse linéaire[32, 33].

Nous avons, dans ce chapitre, explicité les bases théoriques de la DFT et de la TDDFT. Ces théories permettent de calculer les propriétés des états fondamentaux ainsi que les spectres d'absorption de systèmes moléculaires. L'intégralité des résultats présentés dans ce manuscrit proviennent de ces théories.

## 2.5 Références

- [1] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [2] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10) :1293–1322, 1929.
- [3] R. G Parr and W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford, 1989.
- [4] W. Koch and M. C. Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley, 2001.
- [5] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. Wiley, 2007.
- [6] W. Kohn. Nobel lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5) :1253–1266, 1999.
- [7] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5) :542–548, 1927.
- [8] E. Fermi. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rendiconti della Accademia Nazionale dei Lincei*, 6(5) :602–607, 1927.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, 1964.
- [10] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12) :6062–6065, 1979.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, 1965.
- [12] F. Nogueira C. Fiolhais and M.A.L. Marques. *A primer in density functional theory*. Springer, 2003.
- [13] C. J. Cramer. *Essentials of computational chemistry*. Wiley, 2004.
- [14] J. P. Perdew. Accurate density functional for the energy : real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole. *Physical Review Letters*, 55(16) :1665–1668, 1985.
- [15] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review.*, 36 :57–64, 1930.
- [16] C. A. Ullrich. *Time-dependent density-functional theory : concepts and applications*. Oxford, 2012.

- 
- [17] F. Nogueira A. Rubio K. Burke E. K. U. Gross M. A. L. Marques, C. A. Ullrich. *Time-dependent density functional theory*. Springer, 2006.
- [18] M. E. Casida. Time-dependent density functional response theory for molecules. In *Recent advances in density functional methods*, pages 155–192. World Scientific, 1995.
- [19] E. Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52 :997–1000, 1984.
- [20] G. Vignale. Real-time resolution of the causality paradox of time-dependent density-functional theory. *Physical Review A*, 77 :062511–06520, 2008.
- [21] R. van Leeuwen. Causality and symmetry in time-dependent density-functional theory. *Physical Review Letters*, 80 :1280–1283, 1998.
- [22] S. Mukamel. Generalized time-dependent density-functional-theory response functions for spontaneous density fluctuations and nonlinear response : resolving the causality paradox in real time. *Physical Review A*, 71 :024503–024506, 2005.
- [23] R. van Leeuwen. Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory. *Physical Review Letters*, 82 :3863–3866, 1999.
- [24] M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross. Excitation energies from time-dependent density-functional theory. *Physical Review Letters*, 76 :1212–1215, 1996.
- [25] N. T. Maitra, F. Zhang, R. J. Cave, and K. Burke. Double excitations within time-dependent density functional theory linear response. *The Journal of Chemical Physics*, 120(13) :5932–5937, 2004.
- [26] P. Elliott, S. Goldson, C. Canahui, and N. T. Maitra. Perspectives on double-excitations in TDDFT. *Chemical Physics*, 391(1) :110 – 119, 2011.
- [27] M. Huix-Rotllant, A. Ipatov, A. Rubio, and M. E. Casida. Assessment of dressed time-dependent density-functional theory for the low-lying valence states of 28 organic chromophores. *Chemical Physics*, 391(1) :120 – 129, 2011.
- [28] M.E. Casida and M. Huix-Rotllant. Progress in time-dependent density-functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 63(1) :287–323, 2012.
- [29] A. Dreuw and M. Head-Gordon. Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states : the zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(12) :4007–4016, 2004.
- [30] A. Dreuw and M. Head-Gordon. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chemical Reviews*, 105(11) :4009–4037, 2005.
- [31] S. A. Mewes, F. Plasser, and A. Dreuw. Communication : Exciton analysis in time-dependent density functional theory : How functionals shape excited state characters. *The Journal of Chemical Physics*, 143(17) :171101, 2015.

- 
- [32] T. Ziegler, M. Seth, M. Krykunov, J. Autschbach, and F. Wang. Is charge transfer transitions really too difficult for standard density functionals or are they just a problem for time-dependent density functional theory based on a linear response approach. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 914(1) :106 – 109, 2009.
- [33] Tom Ziegler and Mykhaylo Krykunov. On the calculation of charge transfer transitions with standard density functionals using constrained variational density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 133(7) :074104, 2010.

## Agrégats d'argent en phase gazeuse

Nous allons, dans ce chapitre, présenter les résultats obtenus sur des agrégats en phase gazeuse. Nous présenterons d'abord la méthodologie validée avec une comparaison à l'expérience. Nous montrerons ensuite les spectres simulés d'agrégats d'argent composés de 20 à 147 atomes, et nous expliquerons la dépendance en taille de la résonance plasmon par un remplissage électronique en couches.

### 3.1 Méthodologie

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec le logiciel GaussianG09[1], et la mise en forme des résultats a été effectuée avec Gabedit[2]. Pour notre étude, nous avons utilisé un pseudo-potentiel relativiste et la base de fonctions gaussiennes associée LanL2DZ[3] afin de traiter explicitement 19 électrons par atome d'argent ( $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^1$ ). Nous avons testé plusieurs jeux de bases et pseudo-potentiels, notre choix s'est porté sur la base double-zéta LanL2Dz car elle permet de traiter des agrégats d'une centaine d'atomes tout en fournissant des spectres de très bonne qualité.

La description des propriétés optiques dépend fortement du type de fonctionnelles utilisé. La figure 3.1 montre les spectres d'absorption des agrégats  $Ag_{55}$  et  $Ag_{58}$  en phase gazeuse, calculés avec des fonctionnelles appartenant à différentes familles.

Cette figure montre que les spectres calculés avec une fonctionnelle de type GGA (BP86)[4, 5] sont très éloignés des spectres expérimentaux. La réponse optique donnée par cette fonctionnelle fait apparaître un très grand nombre de transitions possédant des forces d'oscillateur faibles. L'absorption atteint un maximum autour de 3.5 eV, alors que les spectres expérimentaux de  $Ag_{55}$  et  $Ag_{58}$  montrent une réponse plasmonique centrée autour de 4.0 eV. Les spectres calculés avec cette fonctionnelle s'étalent dans le domaine des hautes énergies. Cette absorption dans le domaine des hautes énergies n'est pas visible sur les données expérimentales. De plus, une analyse des transitions montre qu'elles sont principalement causées par des électrons de la bande  $d$ [6], ce qui contraste avec la vision classique du plasmon décrit comme des oscillations d'électrons  $s$ .

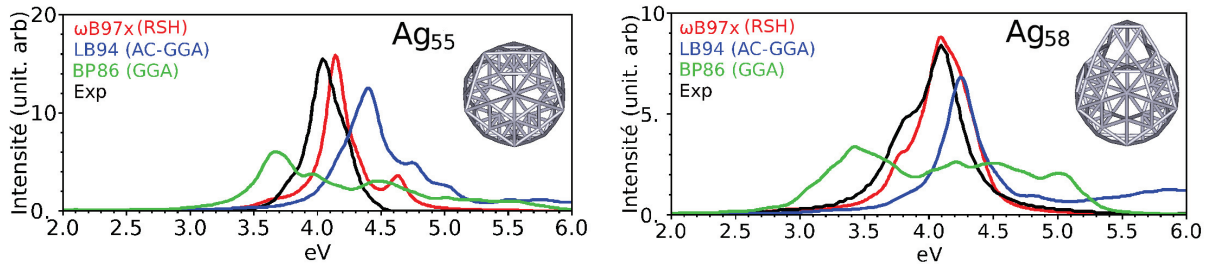
La fonctionnelle LB94[7] est de type Asymptotically Corrected-GGA (AC-GGA). Ces



fonctionnelles sont des GGA corrigées de manière à ce qu'elles aient le bon comportement asymptotique à longue distance. Comme en témoigne la figure 3.1, cette fonctionnelle fournit des spectres qui semblent relativement proches des données expérimentales. Les spectres calculés avec cette fonctionnelle montrent une bande d'absorption relativement intense décalée de quelques dixièmes d'électron-volt dans le domaine des hautes énergies par rapport aux spectres expérimentaux. Ces fonctionnelles ne reproduisent pas correctement le plasmon expérimental. Une analyse des transitions montre que la bande d'absorption principale fait principalement intervenir les électrons  $d$ [6], ce qui contraste avec la vision classique du plasmon décrit comme des oscillations d'électrons  $s$ .

La fonctionnelle  $\omega$ B97x[8] est une fonctionnelle hybride à séparation de portée (RSH, pour Range Separated-Hybrid en anglais). Ce type de fonctionnelles est décrit dans le paragraphe suivant. Cette fonctionnelle reproduit bien les données expérimentales relatives à  $\text{Ag}_{55}$  et  $\text{Ag}_{58}$ . L'analyse des transitions qui composent les pics principaux montre qu'ils sont principalement dus aux électrons  $s$ , et correspondent à une résonance plasmon. Il a été montré que la fonctionnelle  $\omega$ B97x reproduit avec précision les données expérimentales relatives à de petits agrégats d'argent composés de 4 à 22 atomes[9].

Les fonctionnelles d'un même type donnent des résultats similaires; les résultats de cette figure peuvent être généralisés aux autres fonctionnelles de type GGA, AC-GGA et RSH et à des agrégats de différentes tailles[6]. Les fonctionnelles de type RSH donnent les meilleurs résultats en ce qui concerne la description des propriétés optiques d'agrégats d'argent.



**FIGURE 3.1:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_{55}$  et  $\text{Ag}_{58}$  en phase gazeuse obtenus avec les fonctionnelles  $\omega$ B97x, LB94 et BP86. Les spectres expérimentaux[10] sont en noir.

Les fonctionnelles hybrides à séparation de portée (RSH) ont la spécificité d'avoir une part d'échange Hartree-Fock croissante avec la distance. Pour ces fonctionnelles, la partie échange est exprimée à partir de l'opérateur de Coulomb qui est séparé en deux contributions[11] :

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{1 - (\alpha + \beta \text{erf}(\omega r_{12}))}{r_{12}}}_{\text{Courte portée}} + \underbrace{\frac{\alpha + \beta \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}}_{\text{Longue portée}}, \quad (3.1)$$

où  $r_{12} = \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|$  est la distance entre deux électrons, et où erf est la fonction d'erreur définie par :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (3.2)$$

Le paramètre  $\omega$  fixe la séparation entre courte et longue portée. Le premier terme de l'équation (3.1) correspond aux interactions à courte portée, il est évalué avec un potentiel d'échange provenant de la DFT. Le second terme de cette équation est relatif aux longues distances et est évalué avec l'intégrale d'échange Hartree-Fock. Pour la fonctionnelle d'échange-corrélation  $\omega$ B97x[8], le paramètre  $\omega$  vaut 0.3, et la proportion d'échange Hartree-Fock varie entre 16% à courte distance et jusqu'à 100% à longue distance ( $\alpha = 0.16$  et  $\beta = 0.84$ ).

Pour les agrégats d'argent, les transitions inter-bandes (transitions d'électrons  $d$  vers les orbitales de valence) ont un fort caractère Rydberg et transfert de charge. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.4.5 du chapitre précédent, ces excitations ne peuvent pas être décrites correctement par des calculs effectués avec des fonctionnelles standard[12]. Ajouter une part d'échange Hartree-Fock croissante avec la distance permet d'améliorer la description des excitations à fort caractère Rydberg et transfert de charge, et ainsi de mieux décrire les spectres d'absorption d'agrégats d'argent.

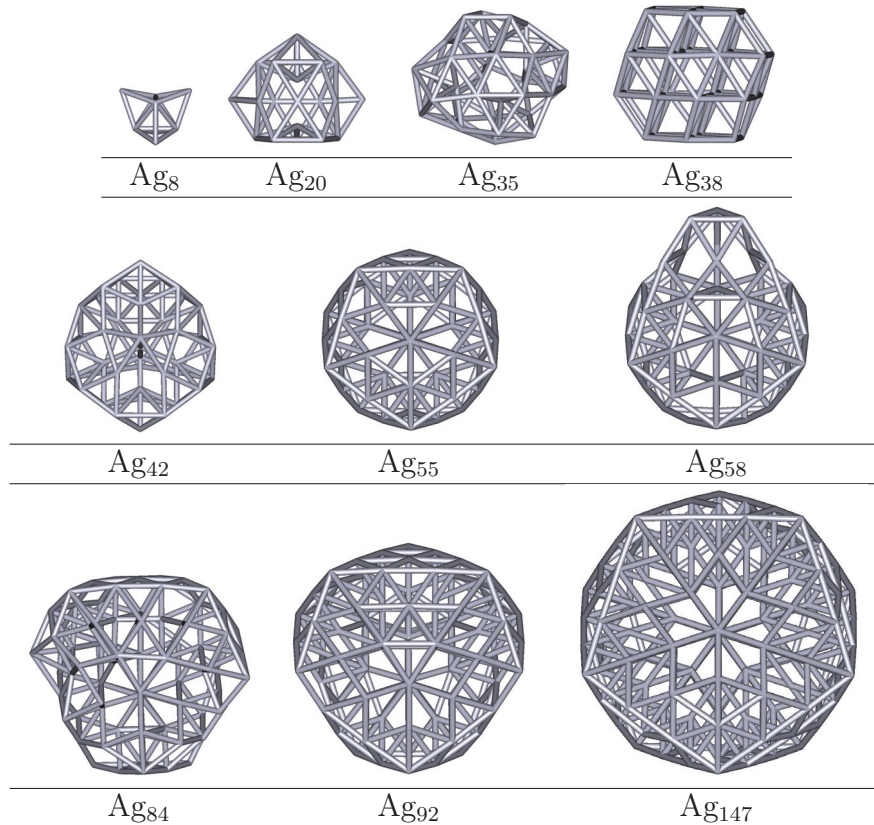
## 3.2 Géométrie

Explorer l'espace des configurations en DFT est impossible car beaucoup trop coûteux. Les structures géométriques que nous avons considérées pour notre étude proviennent de la littérature[13, 14]. Nous avons ensuite relaxé ces géométries au niveau  $\omega$ B97x/LanL2DZ. Le tableau 3.1 montre les structures géométriques des agrégats d'argent que nous avons considérées. La structure géométrique utilisée pour  $\text{Ag}_8$  est proposée dans plusieurs références[13, 14]. Pour  $\text{Ag}_{20}$ , la structure provient de la référence[13] et correspond à la géométrie la plus stable d'après des calculs réalisés avec la fonctionnelle BP86. Les structures géométriques des agrégats  $\text{Ag}_n$ , avec  $n = 35, 38, 42, 55, 58, 84$ , et 92 correspondent aux isomères les plus bas en énergie obtenus avec un potentiel atomique de type EAM (Embedded Atom Method) parmi un ensemble généré avec un algorithme génétique[14].

Les agrégats  $\text{Ag}_{55}$  et  $\text{Ag}_{147}$  sont des icosaèdres. Pour  $\text{Ag}_{55}$ , le choix de cette géométrie est justifié par des données expérimentales qui attestent de cette forme pour  $\text{Ag}_{55}^+$  et pour  $\text{Ag}_{55}^-$ [15], et il semble y avoir un consensus dans la littérature sur le fait que  $\text{Ag}_{147}$  soit un icosaèdre[16, 17]. L'agrégat  $\text{Ag}_8$  a une symétrie tétraédrique.  $\text{Ag}_{20}$  et  $\text{Ag}_{58}$  ont une symétrie  $C_s$ , et  $\text{Ag}_{92}$  appartient au groupe  $C_{3v}$ .  $\text{Ag}_{38}$  a la même structure que l'argent massif, il peut être obtenu en tronquant un réseau de mailles cubiques à faces centrées. Les agrégats composés de 35, 42, et 84 atomes n'ont quant à eux pas de symétrie.

## 3.3 Spectres d'absorption en phase gazeuse

Nous allons maintenant présenter les spectres d'absorption d'agrégats en phase gazeuse. Les spectres ont été calculés au niveau  $\omega$ B97x/LanL2DZ avec les structures géo-

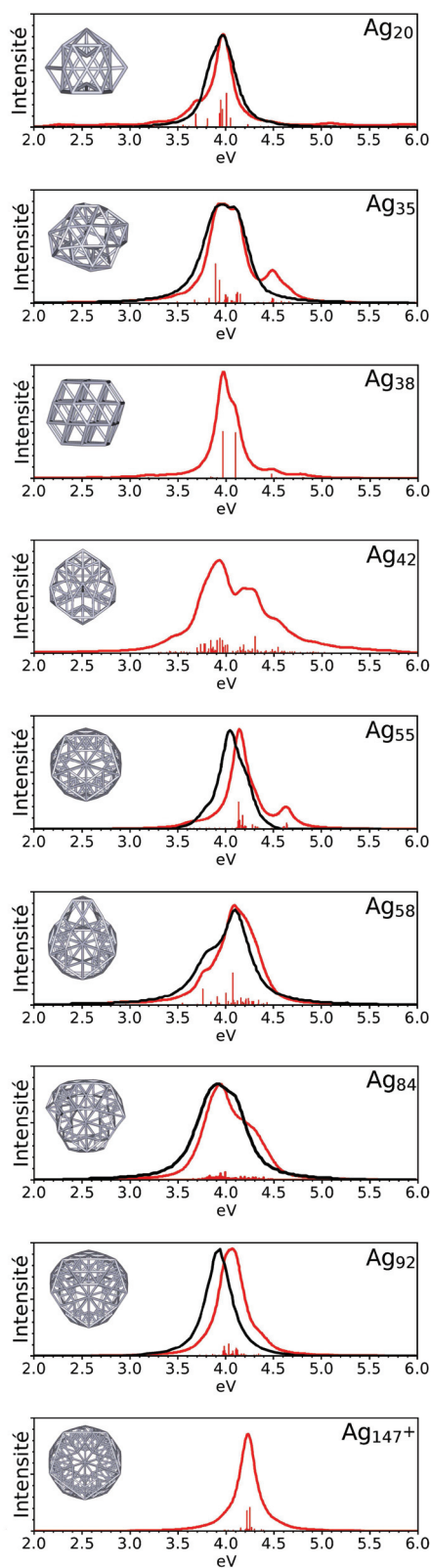


**Tableau 3.1:** Structures géométriques considérées pour les agrégats d'argent composés de 8, 20, 35, 35, 42, 55, 58, 84, 92, et 147 atomes.

métriques présentées dans le tableau 3.1. La figure 3.2 montre des spectres d'absorption dans la gamme d'énergie 2-6 eV obtenus en TDDFT, ainsi que des spectres expérimentaux mesurés sur des agrégats piégés dans une matrice de néon maintenue à 6 K[10]. Ces spectres expérimentaux ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de W.Harbach à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Les spectres expérimentaux présentés ici correspondent aux spectres mesurés dans du néon, décalés de 0.17 eV vers les hautes énergies afin de corriger l'effet diélectrique causé par l'environnement des agrégats. Ce décalage permet d'obtenir des spectres identiques à ceux que l'on pourrait mesurer en phase gazeuse. Les effets causés sur la réponse optique des agrégats par la présence d'une matrice stabilisante de gaz rare seront décrits dans le chapitre 5. Nous discuterons notamment, dans le chapitre 5, de la pertinence quant à l'application d'un décalage uniforme de 0.17 eV vers le bleu afin de corriger les effets causés par la matrice de néon sur la réponse optique sur des agrégats d'argent composés de 20 à 92 atomes.

La figure 3.2 montre que nos calculs TDDFT donnent des spectres d'absorption en excellent accord avec les données expérimentales. Les calculs TDDFT fournissent les forces d'oscillateurs en fonction des énergies d'excitation, ces spectres composés de « bâton » subissent ensuite un élargissement lorentzien avec une largeur à mi-hauteur fixée à 0.08 eV. La valeur de cette élargissement est la même pour tous les spectres TDDFT présentés dans ce manuscrit, et la position de la résonance plasmon est évaluée comme correspondant au maximum des lorentziennes.

Le spectre simulé de  $Ag_{20}$  est très proche du spectre mesuré. Nos calculs indiquent que



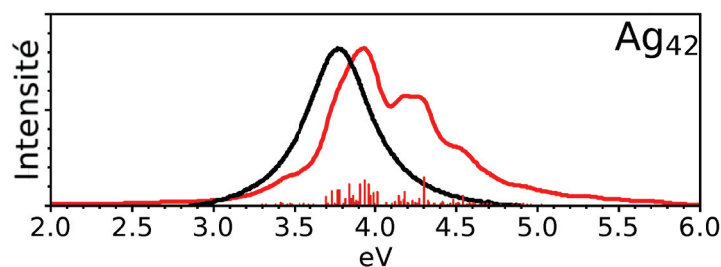
**FIGURE 3.2:** Géométries et spectres d'absorption en phase gazeuse des agrégats neutre  $Ag_n$  ( $n = 20, 32, 38, 42, 55, 58, 84$  et  $92$ ), et du cation  $Ag_{147}^+$ . En rouge : calculs réalisés au niveau  $\omega B97x/LanL2DZ$ . En noir : spectres expérimentaux mesurés par Yu, Brune et Harbich[10].

cet agrégat a une réponse plasmonique relativement fine située à 4.01 eV. Les fonctions lorentziennes que nous ajoutons sur chaque transition calculée donnent, pour la résonance plasmon, la même largeur à mi-hauteur que celle qui est mesurée expérimentalement, soit environ 0.30 eV.

Pour  $\text{Ag}_{35}$ , la bande plasmonique calculée est composée de deux bandes, situées à 3.95 et 4.12 eV. Ces deux bandes sont visibles sur les données expérimentales, à des positions similaires. Par rapport à  $\text{Ag}_{20}$ , la position centrale du plasmon est décalée de 0.01 eV vers les hautes énergies, et la largeur à mi-hauteur est plus importante; elle prend la valeur de 0.50 eV. Notre calcul montre un pic relativement intense situé aux environs de 4.50 eV qui n'est pas présent sur les données expérimentales.

La réponse optique théorique de  $\text{Ag}_{38}$  est composée de deux pics principaux, dont le premier est doublement dégénéré, situés à 3.96 et 4.10 eV respectivement. La résonance plasmon est centrée à 3.97 eV, et la largeur à mi-hauteur est d'environ 0.35 eV. À notre connaissance, aucune mesure expérimentale du spectre d'absorption relatif à cet agrégat n'est disponible dans la littérature.

Pour  $\text{Ag}_{42}$ , le spectre montre une bande plasmon centrée à 4.05 eV et dont la largeur à mi-hauteur, évaluée à 0.70 eV, est relativement importante. Le spectre d'absorption de  $\text{Ag}_{42}$  n'a jamais été mesuré dans du néon à basse température, mais il été mesuré par génération de secondes harmoniques sur des agrégats déposés sur un substrat de verre[18]. La figure 3.3 permet de comparer nos calculs aux spectres mesurés. Le spectre expérimental n'est pas bien résolu, de plus, les interactions entre le substrat et l'agrégat, ainsi que les effets causés par le substrat sur la réponse optique sont complexes[19]. Cependant la comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur  $\text{Ag}_{35}$  déposé sur un substrat de verre[18] et obtenu sur  $\text{Ag}_{35}$  piégé dans une matrice de néon[10] montre que le substrat de verre décale les réponses optiques d'environ 0.27 eV vers les basse énergies par rapport à ce que l'on obtiendrait en phase gazeuse. On peut ainsi estimer, à partir des mesures réalisées sur substrat de verre, que la position du plasmon de  $\text{Ag}_{42}$  en phase gazeuse est centrée autour de 4.05 eV, ce qui est parfaitement en accord avec nos calculs.



**FIGURE 3.3:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_{42}$ . En rouge : calculs réalisés au niveau  $\omega\text{B97x/LanL2DZ}$ . En noir : spectres expérimentaux mesurés par Lünskens, Heister, Thämer, Walenta, Kartouzian et Heiz[18] sur des agrégats déposés sur un substrat de verre.

Le spectre simulé de l'agrégat  $\text{Ag}_{55}$  montre une résonance plasmon fine, centrée à 4.15 eV, dont la largeur à mi-hauteur est de 0.30 eV. L'accord avec l'expérience est correct, bien que nos calculs surestiment l'énergie de la résonance de 0.08 eV. Notre calcul prédit des pics vers 4.65 eV qui n'ont pas été observés dans l'expérience.



Les spectres mesurés et calculés pour  $\text{Ag}_{58}$  sont très proches. Il montrent que la résonance plasmon est située à 4.10 eV, et que largeur à mi-hauteur de cette résonance est d'environ 0.40 eV. Un épaulement de la bande plasmon situé à 3.81 eV pour le spectre expérimental est reproduit à 3.77 eV sur le spectre TDDFT.

En ce qui concerne  $\text{Ag}_{84}$ , l'expérience montre une réponse plasmonique centrée à 3.95 eV, et dont la largeur à mi-hauteur vaut 0.50 eV. Le calcul surestime légèrement la position du plasmon, et donne la valeur de 3.97 eV. Notons que nos calculs reproduisent l'épaulement du plasmon dans le domaine des hautes énergies.

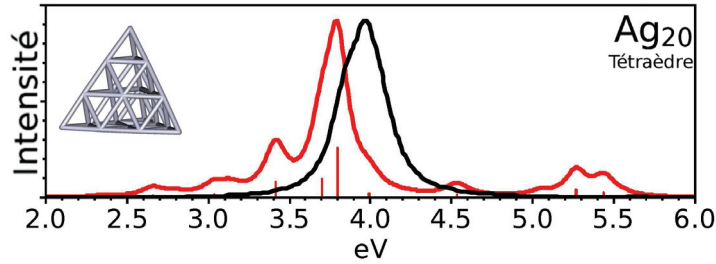
Pour  $\text{Ag}_{92}$ , la largeur à mi-hauteur de la bande plasmonique est de 0.30 eV. La forme de la résonance déterminée théoriquement et expérimentalement sont identiques, cependant, les calculs donnent un plasmon situé à 4.07 eV, alors que la position mesurée se situe 0.10 eV plus bas en énergie.

Le cation  $\text{Ag}_{147}^+$  montre un plasmon situé à 4.23 eV, dont la largeur à mi-hauteur est d'environ 0.25 eV. À notre connaissance, il n'existe pas de spectre d'absorption de  $\text{Ag}_{147}$  dans la littérature. Remarquons que les cations donnent des réponses plasmoniques décalées vers les hautes énergies par rapport aux agrégats neutres. Un calcul réalisé sur  $\text{Ag}_{147}$  aurait donné un plasmon à plus basse énergie.

Les excitations calculées sont obtenues pour des polarisation suivant les trois directions de l'espace. Pour un agrégat quasi-sphérique, ces excitations produisent des transitions enchevêtrés dans la même zone spectrale. La largeur des bandes plasmons dépend du degré de symétrie des agrégats, plus les agrégats possèdent un haut degré de symétrie, plus la résonance plasmon est fine. Les agrégats  $\text{Ag}_{55}$  et  $\text{Ag}_{147}^+$  sont des icosaèdres. La figure 3.2 montre que les résonances plasmons de ces agrégats sont symétriques et fines. L'agrégat  $\text{Ag}_{58}$  est similaire à  $\text{Ag}_{55}$  avec trois atomes supplémentaires regroupés à la surface. La comparaison des spectres de  $\text{Ag}_{55}$  et de  $\text{Ag}_{58}$  montre que ces trois atomes font passer la largeur à mi-hauteur d'environ 0.30 à 0.40 eV. Les géométries considérées pour les agrégats  $\text{Ag}_{35}$ ,  $\text{Ag}_{42}$  et  $\text{Ag}_{84}$  n'ont pas de symétrie, et les résonances plasmon associées à ces trois structures sont larges et asymétriques.

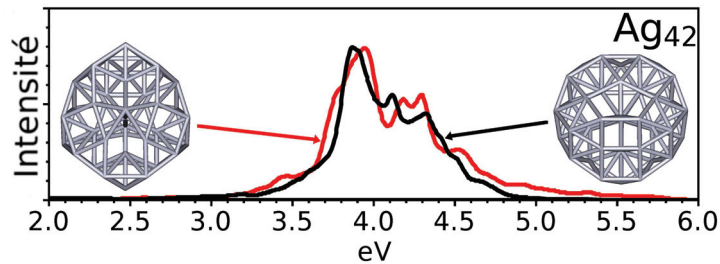
Le lien entre symétrie des structures géométriques et largeur du plasmon peut permettre de discriminer certains isomères. Par exemple, dans la littérature, la structure de  $\text{Ag}_{20}$  en symétrie tétraédrique a été proposée[20]. Comme en atteste la figure 3.4, le calcul de spectre effectué sur  $\text{Ag}_{20}$  en considérant une géométrie tétraédrique montre une résonance plasmon due à quelques transitions uniquement ayant une largeur à mi-hauteur d'environ 0.20 eV seulement, alors que le spectre expérimental relatif à cette taille[10] montre un plasmon plus large. Ce désaccord entre calcul et expérience permet d'attester que la structure géométrique de l'isomère le plus stable de l'agrégat  $\text{Ag}_{20}$  a un moins haut degré de symétrie qu'un tétraèdre. Cette figure montre également que la géométrie tétraédrique donne un plasmon trop bas en énergie et possède des pics à 3.40 et aux environs de 5.30 eV qui n'apparaissent pas sur les données expérimentales.

Pour des agrégats composés de plusieurs dizaines d'atomes, le nombre d'isomères est extrêmement important et il est difficile de déterminer lequel est le plus stable. La largeur de la résonance plasmon peut donner des indications quant au degré de symétrie des structures géométriques, mais cette information n'est généralement pas suffisante



**FIGURE 3.4:** En rouge : spectre de  $\text{Ag}_{20}$  calculé en considérant une géométrie tétraédrique. En noir : spectre de  $\text{Ag}_{20}$  mesuré par Yu, Brune et Harbich[10]. Avec la géométrie tétraédrique, le plasmon calculé reproduit moins bien les données expérimentales qu’avec la géométrie considérée précédemment.

pour désigner l’isomère de plus basse énergie à partir de la comparaison entre spectres théoriques et expérimentaux. Pour des agrégats de forme « quasi-sphérique » le spectre dépend peu des détails de la structure géométrique[21]. La figure 3.5 illustre ce point. Sur cette figure, les spectres d’absorption théoriques obtenus en considérant de deux isomères de  $\text{Ag}_{42}$  sont représentés. Les spectres d’absorption de ces deux isomères sont proches et il n’est plus possible de déterminer la structure géométrique la plus stable en comparant les calculs et les données expérimentales.



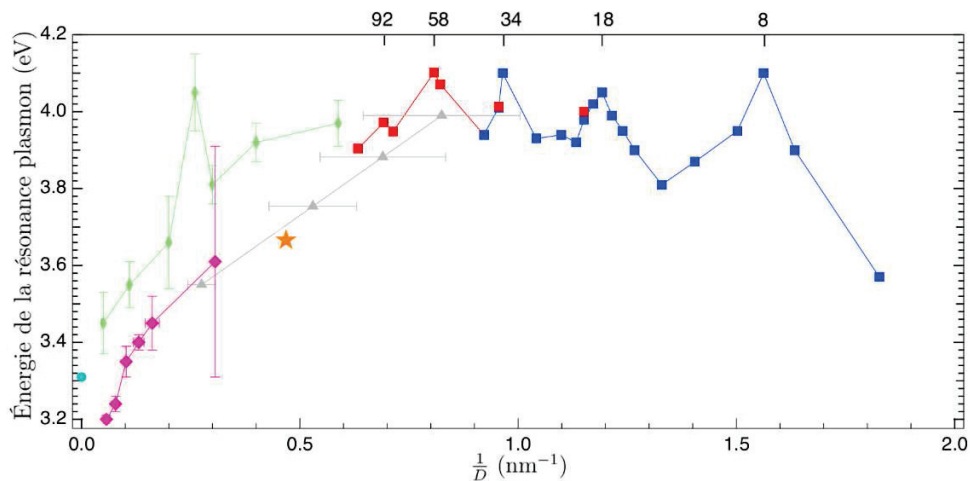
**FIGURE 3.5:** Spectres TDDFT de  $\text{Ag}_{42}$  obtenus avec différentes géométries, illustrées de part et d’autre de la figure. La géométrie de gauche (respectivement droite) est donnée dans la référence[14] ([17]), et correspond au spectre rouge (noir). Les deux géométries considérées sont quasi-sphériques, et leur spectres sont très proches.

D’autres calculs TDDFT réalisés sur des agrégats d’argent en phase gazeuse sont disponibles dans la littérature, mais les nôtres sont les seuls à reproduire les données expérimentales avec une tel précision. Les spectres d’absorption d’icosaèdres chargés contenant 13, 55, 147 et 309 atomes ont été calculés avec des fonctionnelles GGA et AC-GGA[22]. Les spectres d’absorption d’octaèdres, d’icosaèdres et de tétraèdres contenant entre 6 et 120 atomes d’argent calculés avec des fonctionnelles AC-GGA[20, 23] ont été publiés. Avec ces fonctionnelles, la bande d’absorption principale provient essentiellement des excitations inter-bandes et les géométries considérées dans ces études ne sont pas les plus stables, ce qui ne permet pas d’obtenir un bon accord avec les données expérimentales. D’autres calculs, réalisés avec des fonctionnelles qui corrigent

l'auto-interaction, ont été faits sur des icosaèdres contenant entre 55 et 561 atomes d'argent[24, 25]. Ces fonctionnelles donnent des spectres en assez bon accord avec les données expérimentales, bien que des pics relativement intenses de part et d'autre du plasmon apparaissent et que ces pics n'aient pas été mesurés expérimentalement.

### 3.4 Dépendance en taille

La figure 3.6 montre la position de la résonance plasmon d'agrégats d'argent de différentes tailles. Cette figure rassemble des données issues de plusieurs expériences. On voit que la position du plasmon des gros agrégats évolue de manière monotone et se déplace vers les hautes énergies lorsque la taille de l'agrégat diminue. Pour les petits agrégats, les effets quantiques prédominent, et les propriétés n'évoluent pas de manière monotone. La position en énergie de la résonance plasmon est maximale pour les tailles 8, 18, 34, 58 et 92 atomes. Nos calculs de spectres d'absorption réalisés sur des agrégats de 20 à 92 atomes reproduisent très bien ces données et donnent des maxima dans la position du plasmon pour les mêmes tailles.

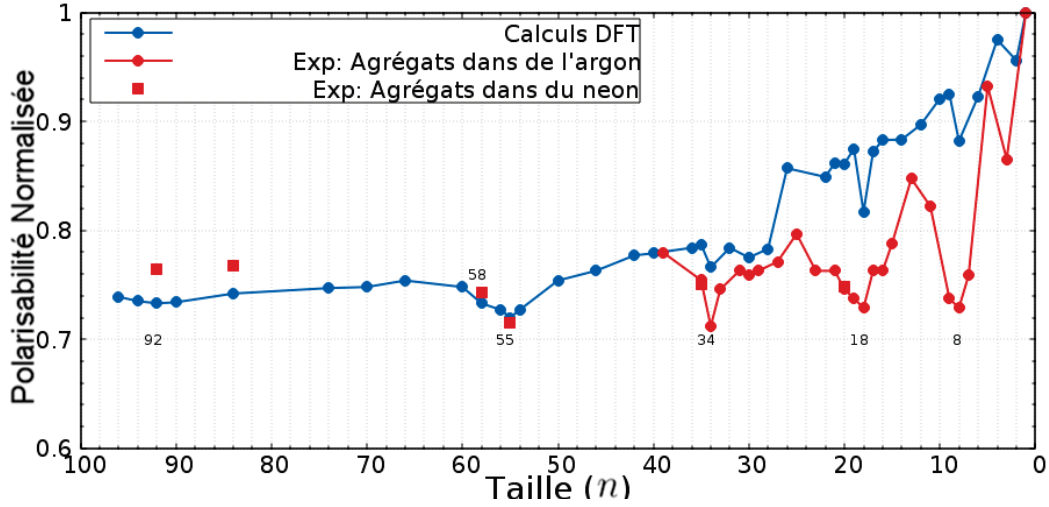


**FIGURE 3.6:** Position de la résonance plasmon d'agrégats d'argent en fonction de l'inverse du diamètre de l'agrégat. Pour les grandes tailles, les propriétés évoluent de manière monotone. Pour les petits agrégats, les tailles 8, 18, 34, 58 et 92 atomes correspondent à des maxima locaux. Tous les résultats proviennent d'expériences : ■ [10], ■ [26], ▲ [27], ◆ [28], ◆ [29], ★ [30], ● [31].

La figure 3.7 montre la polarisabilité statique, normalisée par le nombre d'atomes et par la polarisabilité de l'atome d'argent, pour des agrégats de différentes tailles. Cette figure combine des résultats expérimentaux et théoriques. Les calculs et mesures sont en accord sur les tendances observées et sur la position des minima locaux. On voit sur cette figure que les minima locaux de la polarisabilité statique sont atteints pour les mêmes tailles que celles donnant des maxima dans la position de la résonance plasmon, données dans la figure 3.6. La seule exception concerne  $\text{Ag}_{55}$ ; cet agrégat correspond à un remplissage géométrique complet (pour un agrégat icosaédrique), c'est un minimum



local dans la figure 3.7 aux dépens de  $\text{Ag}_{58}$  qui correspond à un remplissage électronique complet (couche 1G pleine).



**FIGURE 3.7:** Polarisabilité statique d'agrégats d'argent  $\text{Ag}_n$ , normalisée par le nombre d'atomes et par la polarisabilité de l'atome d'argent. Les tailles 8, 18, 34, 55 et 92 correspondent à des minima. Calculs réalisés au niveau  $\omega\text{B97x}$  avec la base def2TZVP. Les données expérimentales obtenues dans le néon et dans l'argon proviennent respectivement des références[10] et[32].

Le lien entre l'énergie de la résonance plasmon et la polarisabilité statique d'un agrégat peut être compris en considérant les équations (1.24) et (1.26) que nous avons données dans le chapitre 1 lors de la discussion sur la réponse de particules métalliques dans l'approximation quasi-statique. Ces équations sont :

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}, \quad (3.3)$$

et

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}}, \quad (3.4)$$

avec  $\alpha(\omega)$  la polarisabilité,  $\omega_p = \sqrt{\frac{\rho e^2}{\epsilon_0 m_e}}$  la fréquence plasma des électrons libres[33], et  $\omega_s$  désignant la fréquence du plasmon de surface localisé. Si on considère des agrégats dans le vide, alors  $\epsilon_m = 1$ . La polarisabilité statique  $\alpha_{stat}$  est, par définition, la polarisabilité relative à un champ statique, c'est-à-dire à un champ de fréquence nulle. Or, pour des métaux, nous avons  $\epsilon(0) = -\infty$ [19]. On peut donc écrire :

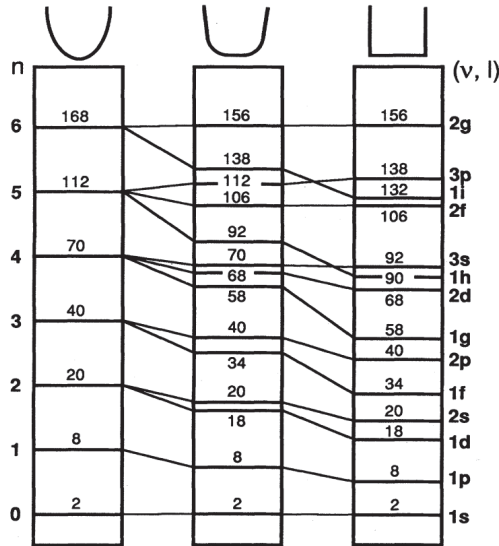
$$\alpha_{stat} \simeq 4\pi\epsilon_0 R^3. \quad (3.5)$$

### 3.4. DÉPENDANCE EN TAILLE

Avec les formules (3.4) et (3.5), on obtient la relation liant polarisabilité statique et fréquence du plasmon :

$$\omega_s = \sqrt{\frac{ne^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 m_e}} \simeq \sqrt{\frac{ne^2}{\alpha_{stat} m_e}}. \quad (3.6)$$

L'équation (3.6) montre que l'énergie de la résonance plasmon  $\omega_s$  augmente quand la polarisabilité statique  $\alpha_{stat}$  diminue. La relation entre polarisabilité statique et position du plasmon peut également être déduite dans le cadre de la mécanique quantique. On retrouve l'équation (3.6) en considérant la définition de la polarisabilité dynamique, présentée dans l'équation (2.97) du chapitre 2, le fait que la somme des forces d'oscillateur est égale au nombre d'électrons, et en décrivant une réponse plasmonique comme étant composée d'une seule transition.



**FIGURE 3.8:** Niveaux d'énergie associés à des potentiels harmonique, harmonique déformé, et carré. Les potentiels, illustrés en haut de la figure, donnent des ordres de remplissage différents. Figure issue de la référence[34].

Les variations de la position du plasmon et de la polarisabilité statique sur les agrégats de petite taille mettent en évidence des nombres « magiques » ( $n=8, 18, 34, 58, 92\dots$ ) compatibles avec le remplissage en couches électroniques prédit par des approches de type jellium. Ces nombres magiques ont également été déterminés expérimentalement sur des spectres de masse[35] et sur les potentiels d'ionisation[36, 37] d'agrégats d'argent. Dans les modèles de type jellium, les électrons de la bande de conduction sont décrits par un gaz d'électrons. Les détails de la structure géométrique des agrégats ne sont pas considérée explicitement ; les ions sont remplacés par un fond uniforme sphérique chargé positivement dans lequel baignent les électrons de valence. Pour une présentation plus détaillée de ces modèles, on consultera les références[34, 38]. Ces modèles font apparaître des nombres magiques, qui correspondent à des remplissages complets de niveaux électroniques, et prédisent pour les agrégats correspondant à des couches pleines une stabilité plus importante que pour les autres tailles. La figure 3.8 donne l'ordre de remplissage prédit par

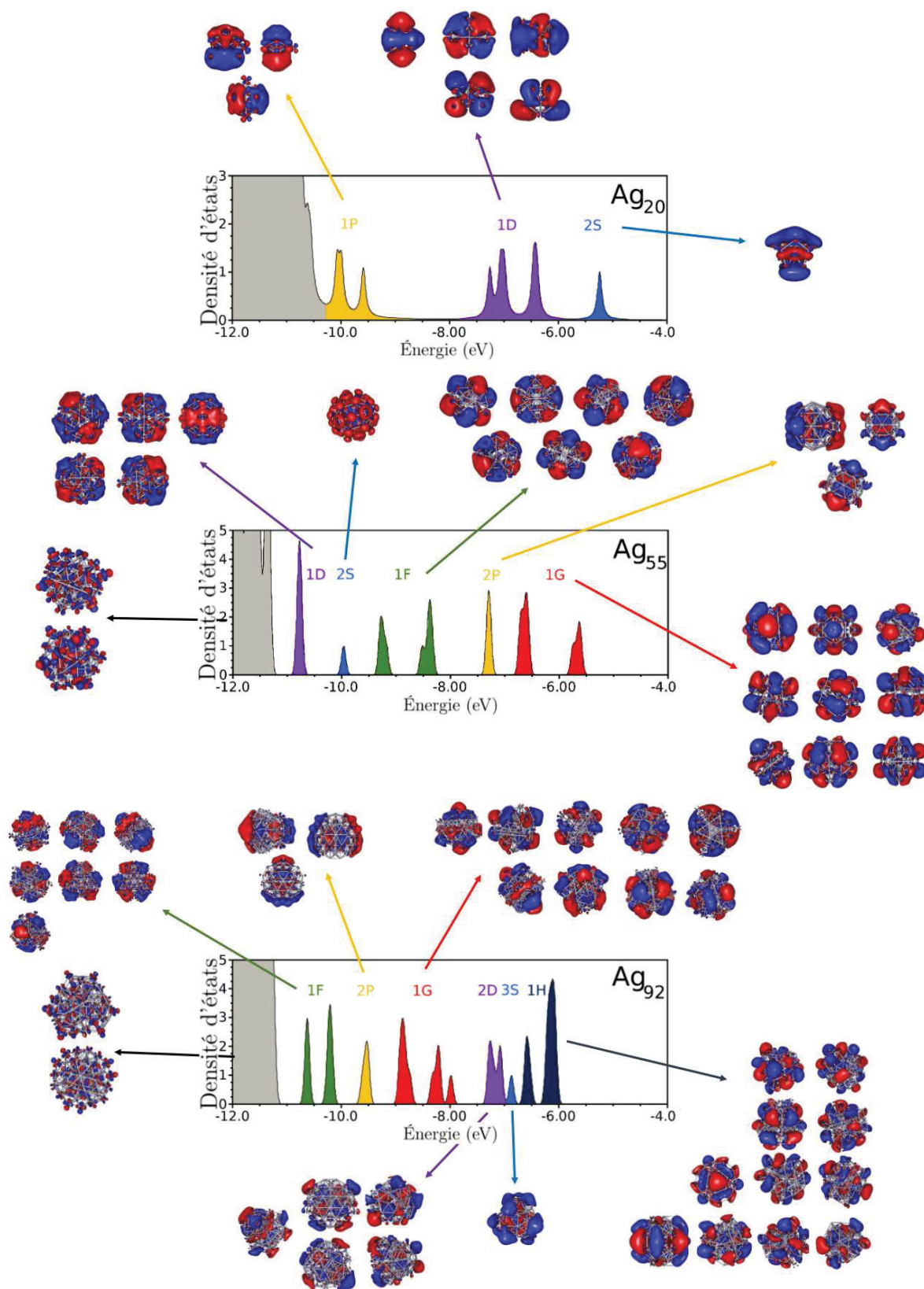
le modèle du jellium en considérant des électrons dans des potentiels de différentes formes.

Dans nos calculs DFT, nous avons identifié les couches électroniques auxquelles appartiennent les orbitales moléculaires calculées en les visualisant et en les projetant sur les harmoniques sphériques. Pour l'argent, le remplissage électronique suit l'ordre  $1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}, 2P^6, 1G^{18}, 2D^{10}, 3S^2, 1H^{22}$ . Ce remplissage donne les nombres magiques 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70 et 92, en accord avec le modèle du jellium en considérant un potentiel harmonique déformé. La figure 3.9 montre le remplissage en couches des agrégats  $Ag_{20}$ ,  $Ag_{55}$  et  $Ag_{92}$  et leurs orbitales Kohn-Sham occupées proches du niveau de Fermi. Pour  $Ag_{20}$ , la couche 1P est précédée par la couche 1S qui est incluse dans la bande des électrons *d*. Pour  $Ag_{55}$  (et  $Ag_{92}$ ), les couches 1S et 1P (respectivement 1S, 1P, 1D, 2S) sont dans la bande *d*. Les orbitales moléculaires de valence ont une partie angulaire très proche de celle des harmoniques sphériques, et leur partie radiale dépend peu du nombre quantique principal.

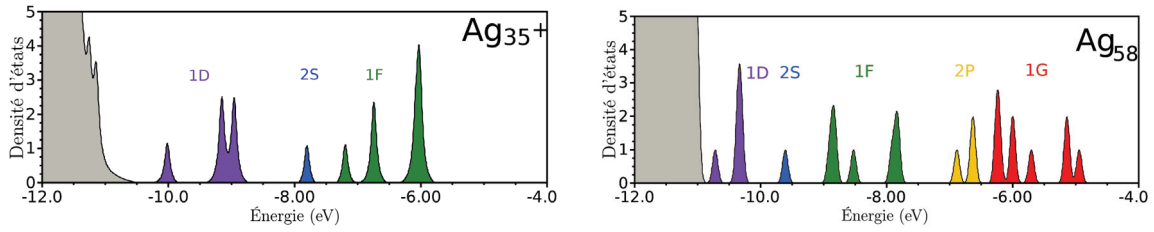
La figure 3.10 montre que les agrégats avec 34 et 58 électrons de valences, qui, comme en témoigne la figure 3.6, correspondent à des maxima d'énergie de la réponse plasmon, ont des structures électroniques qui finissent par une couche pleine (respectivement 1F et 1G).

La structure géométrique des agrégats n'influence pas l'ordre du remplissage en couches électronique du moment que l'on considère des agrégats quasi-sphériques. La figure 3.11 montre la densité d'états de  $Ag_{55}$  dans une géométrie cuboctaédrique. Le remplissage électronique suit le même ordre que celui de l'icosaèdre  $Ag_{55}$  (1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P, et 1G), dont la densité d'états est donnée dans la figure 3.9.

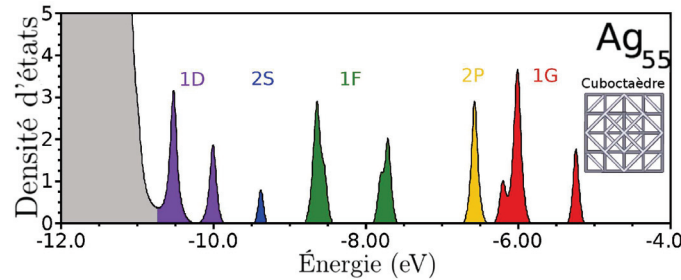
De par la similarité de leur structure électronique, les nombres magiques sont les mêmes pour les différents métaux nobles. Ce fait a été mis en évidence expérimentalement par spectrométrie de masse sur des agrégats d'or, d'argent, et de cuivre composés de moins de 70 atomes[35]. La figure 3.12 montre que l'ordre du remplissage en couches des agrégats  $Au_{55}$  et  $Cu_{55}$  est identique. Nous avons choisi de faire des comparaisons pour la taille 55 et nous avons considéré des géométries icosaédriques (correspondant à un remplissage géométrique complet). La figure 3.12 montre également que, par rapport à  $Ag_{55}$  dont la densité d'états est présentée dans la figure 3.9, l'écart entre l'orbitale occupée de plus haute énergie et la bande *d* est moins important sur  $Au_{55}$  et  $Cu_{55}$ . Cela a pour effet de masquer la couche 1D qui est, dans le cas des agrégats d'or et de cuivre, parmi les électrons de la bande *d*. Des calculs effectués sur  $Cu_{55}$  et  $Au_{55}$  dans des géométries cuboctaèdres montrent un remplissage en couches suivant le même ordre que celui obtenu en considérant des icosaèdres.



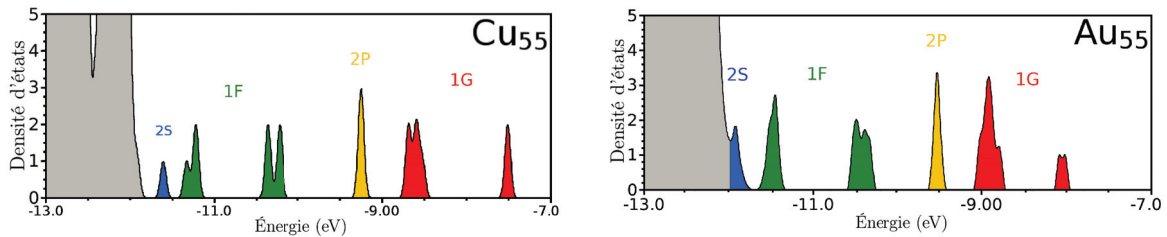
**FIGURE 3.9:** Densités d'états et dernières orbitales occupées des agrégats  $\text{Ag}_{20}$ ,  $\text{Ag}_{55}$  et  $\text{Ag}_{92}$ . Les différentes couleurs correspondent à des couches différentes. La zone grise à gauche de la figure correspond à la bande des électrons  $d$ .



**FIGURE 3.10:** Densités d'états de  $\text{Ag}_{35}^+$  et  $\text{Ag}_{58}$ . Les différentes couleurs correspondent à des couches différentes. Ces agrégats ont tous une structure électronique qui se termine par une couche pleine. Les zones grises à gauche des figures correspondent aux bandes  $d$ .



**FIGURE 3.11:** Densité d'états et structure géométrique de  $\text{Ag}_{55}$  cuboctaèdre. L'ordre de remplissage électronique est identique à celui de  $\text{Ag}_{55}$  icosaèdre.



**FIGURE 3.12:** Densités d'états des agrégats  $\text{Cu}_{55}$  et  $\text{Au}_{55}$  avec des géométries icosaédriques. Pour ces agrégats, l'ordre de remplissage électronique est identique à celui de  $\text{Ag}_{55}$ .

Nous avons, dans ce chapitre, vu qu'il était possible de calculer avec une grande précision les spectres d'absorption d'agrégats composés de quelques dizaines d'atomes d'argent en TDDFT en utilisant des fonctionnelles à séparation de portée de type Range-Separated Hybrid. Nous avons vu que la réponse optique des agrégats les plus gros dépendait peu de leur structure géométrique du moment qu'elle est quasi-sphérique. Nous avons également montré que les électrons de valence des agrégats de métaux nobles obéissent à un remplissage en couche et que ce remplissage permet d'expliquer la cause des variations de la position des résonances plasmon observées sur les petits agrégats d'argent.



## 3.5 Références

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision D.01, 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [2] A-R Allouche. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of Computational Chemistry*, 32(1) :174–182, 2011.
- [3] P. J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1) :299–310, 1985.
- [4] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33 :8822–8824, 1986.
- [5] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38 :3098–3100, 1988.
- [6] F. Rabilloud. Description of plasmon-like band in silver clusters : The importance of the long-range hartree-fock exchange in time-dependent density-functional theory simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 141(14) :144302, 2014.
- [7] R. van Leeuwen and E. J. Baerends. Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 49 :2421–2431, 1994.
- [8] J-D. Chai and M. Head-Gordon. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 128(8) :084106, 2008.
- [9] F. Rabilloud. Assessment of the performance of long-range-corrected density functionals for calculating the absorption spectra of silver clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(20) :4267–4278, 2013.
- [10] C. Yu, R. Schira, H. Brune, W. Harbich, B. von Issendorff, and F. Rabilloud. Optical properties of size selected neutral Ag clusters : electronic shell structures and the surface plasmon resonance. *Nanoscale*, 10(44) :20821–20827, 2018.

- 
- [11] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 115(8) :3540–3544, 2001.
- [12] A. Dreuw and M. Head-Gordon. Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states : the zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(12) :4007–4016, 2004.
- [13] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoultre, F. Conus, V. Rodrigues, and C. Félix. Optical absorption of small silver clusters :  $\text{Ag}_n$ , ( $n=4-22$ ). *The Journal of Chemical Physics*, 129(19) :194108, 2008.
- [14] M. Chen, J. E. Dyer, K. Li, and D. A. Dixon. Prediction of structures and atomization energies of small silver clusters,  $\text{Ag}_n$ ,  $n < 100$ . *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(34) :8298–8313, 2013.
- [15] D. Schooss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. von Issendorff, H. Haberland, and M. M. Kappes. The structures of  $\text{Ag}_{55}^+$  and  $\text{Ag}_{55}^-$  : trapped ion electron diffraction and density functional theory. *Nano Letters*, 5(10) :1972–1977, 2005.
- [16] C. Mottet, G. Trégliat, and B. Legrand. New magic numbers in metallic clusters : an unexpected metal dependence. *Surface Science*, 383(1) :L719 – L727, 1997.
- [17] X. Yang, W. Cai, and X. Shao. Structural variation of silver clusters from  $\text{Ag}_{13}$  to  $\text{Ag}_{160}$ . *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(23) :5048–5056, 2007.
- [18] T. Lünskens, P. Heister, C. A. Walenta M. Thämer, A. Kartouzian, and U. Heiz. Plasmons in supported size-selected silver nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(27) :17541–17544, 2015.
- [19] M. Vollmer. U. Kreibig. *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.
- [20] S. Li C. M. Aikens and G. C. Schatz. From discrete electronic states to plasmons : TDDFT optical absorption properties of  $\text{Ag}_n$  ( $n = 10, 20, 35, 56, 84, 120$ ) tetrahedral clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 2008.
- [21] H-C. Weissker and C. Mottet. Optical properties of pure and core-shell noble-metal nanoclusters from TDDFT : The influence of the atomic structure. *Physical Review B*, 84(16) :165443, 2011.
- [22] G. Fronzoni O. Baseggio, M. De Vetta, M. Stener, L. Sementa, A. Fortunelli, and A. Calzolar. Photoabsorption of icosahedral noble metal clusters : an efficient TDDFT approach to large-scale systems. *Journal of Physical Chemistry C*, 120 :12773–12782, 2016.
- [23] G-T. Bae and C. M. Aikens. Time-dependent density functional theory studies of optical properties of ag nanoparticles : octahedra, truncated octahedra, and icosahedra. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(18) :10356–10367, 2012.

- 
- [24] M. Kuisma, A. Sakko, T. P. Rossi, A. H. Larsen, J. Enkovaara, L. Lehtovaara, and T. T. Rantala. Localized surface plasmon resonance in silver nanoparticles : Atomistic first-principles time-dependent density-functional theory calculations. *Physical Review B*, 91 :115431, 2015.
- [25] T. P. Rossi, M. Kuisma, M. J. Puska, R. M. Nieminen, and P. Erhart. Kohn–Sham decomposition in real-time time-dependent density-functional theory : an efficient tool for analyzing plasmonic excitations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(10) :4779–4790, 2017.
- [26] W. Harbich, S. Fedrigo, and J. Buttet. The optical absorption spectra of small silver clusters (n=8–39) embedded in rare gas matrices. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 26(1) :138–140, 1993.
- [27] K. P. Charlé, L. König, S. Nepijko, I. Rabin, and W. Schulze. The surface plasmon resonance of free and embedded Ag-clusters in the size range  $1,5 \text{ nm} < d < 30 \text{ nm}$ . *Crystal Research and Technology*, 33(7-8) :1085–1096, 1998.
- [28] J. A. Scholl, A. Leen Koh, and J. A. Dionne. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*, 483 :421–427, 2012.
- [29] N. Stenger M. Wubs S. Raza, W. Yan and N. A. Mortensen. Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles : substrate effects. *Optics Express*, 21(22) :27344–27355, 2013.
- [30] A. Hilger U. Kreibig H. Hövel, S. Fritz and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances : bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 48(24) :18178–18188, 1999.
- [31] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, 1972.
- [32] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Belyaev, and J. Buttet. Evidence for electronic shell structure of small silver clusters in the optical absorption spectra. *Chemical Physics Letters*, 211(2) :166 – 170, 1993.
- [33] S. A. Maier. *Plasmonics : fundamentals and applications*. Springer, 2007.
- [34] W. A. de Heer. The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*, 65(3) :611–676, 1993.
- [35] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, and H. Matsuda. Mass distributions of negative cluster ions of copper, silver, and gold. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 74(1) :33 – 41, 1986.
- [36] G. Alameddin, J. Hunter, D. Cameron, and M. M. Kappes. Electronic and geometric structure in silver clusters. *Chemical Physics Letters*, 192(1) :122 – 128, 1992.
- [37] C. Jackschath, I. Rabin, and W. Schulze. Electron impact ionization of silver clusters  $\text{Ag}_n, n < 36$ . *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 22(2) :517–520, 1992.



- 
- [38] K. Clemenger. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters. *Physical Review B*, 32 :1359–1362, 1985.

## Caractérisation des excitations électroniques

Caractériser les excitations électroniques est primordial pour comprendre la réponse d'un système sous l'effet d'une perturbation. L'étude du phénomène de plasmon sur des systèmes composés de quelques dizaines ou d'une centaine d'atomes passe par la détermination des spécificités des excitations plasmoniques. Déterminer quelles sont les orbitales participant à ce phénomène permet de saisir les particularités de ces excitations. La question qui nous intéresse concerne la mise en évidence des signatures d'excitations plasmoniques dans le formalisme de la TDDFT. Dans ce chapitre, nous allons présenter des méthodes et outils qui permettent d'identifier ces excitations. Nous présenterons ensuite plusieurs outils d'analyse et caractériserons les excitations plasmoniques calculées sur des agrégats d'argent en phase gazeuse. Enfin, nous étudierons des icosaèdres de métaux nobles, et nous montrerons que le phénomène de plasmon n'apparaît pas aux mêmes tailles pour les agrégats d'or, de cuivre, et d'argent.

### 4.1 Identification d'excitations plasmoniques

Le phénomène de plasmon est décrit par la mécanique et l'électromagnétisme classiques comme étant une oscillation collective d'électrons de valence. Cette définition est peu adaptée au formalisme de la TDDFT qui décrit les états excités comme des combinaisons de mono-excitations. Les caractéristiques des excitations n'apparaissent pas directement. Il est dès lors fondamental de chercher à relier les résultats obtenus en TDDFT aux modèles classiques afin de pouvoir repérer les excitations plasmoniques et comprendre quelles sont leurs spécificités. On trouve plusieurs méthodes dans la littérature permettant de différencier excitation individuelle et excitation plasmonique[1, 2, 3] dans le formalisme TDDFT de Casida. Nous allons présenter ces outils et voir que les excitations plasmoniques se distinguent des excitations individuelles par le fait qu'elles sont fortement dépendantes des interactions entre électrons[4]. Notons que pour les agrégats de taille intermédiaire, de quelques atomes à quelques centaines d'atomes, les transitions électroniques ne sont jamais totalement plasmoniques ni totalement individuelles, mais toujours un mélange des deux. Ainsi, les outils présentés ne permettent pas de classer systématiquement toutes les excitations comme étant plasmoniques ou individuelles, mais simplement de mettre en évidence les spécificités des excitations qui possèdent un

fort caractère plasmonique.

La méthode dite «  $\lambda$ -scaling » [1] permet d'attester que les excitations plasmoniques se démarquent par une grande dépendance vis-à-vis de la corrélation entre électrons. Nous allons présenter comment cette méthode permet d'évaluer l'importance de la corrélation dans la description des états excités.

Dans le chapitre 2, lors de la présentation de l'utilisation de la théorie de la réponse linéaire en TDDFT, nous avons établi les expressions (2.58) et (2.61) qui donnent  $\delta\rho$ , la variation de densité électronique au premier ordre comme :

$$\delta\rho(\vec{r}, t) = \iint \chi(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \delta v(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt' = \iint \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \delta v_{KS}(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt', \quad (4.1)$$

où  $\chi$  est la fonction réponse du système réel, et  $\chi_{KS}$  la fonction réponse du système Kohn-Sham.  $\delta v$  et  $\delta v_{KS}$  sont respectivement les potentiels extérieur et Kohn-Sham. Nous avons aussi vu que les deux fonctions réponse sont reliées par l'équation de Dyson (2.67) :

$$\begin{aligned} \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') &= \chi(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \\ &- \iiint \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_2, t, t_2) \left( \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} + f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_1, t_2) \right) \chi(\vec{r}_1, \vec{r}', t_1, t') d\vec{r}_1 dt_1 d\vec{r}_2 dt_2. \end{aligned} \quad (4.2)$$

La relation (4.2) peut se réécrire dans le domaine des fréquences sous la forme :

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int \epsilon_{TDDFT}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) \chi(\vec{r}_1, \vec{r}', \omega) d\vec{r}_1, \quad (4.3)$$

avec, dans le cadre de l'approximation adiabatique,  $\epsilon_{TDDFT}$  tel que :

$$\epsilon_{TDDFT}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) - \int \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_2, \omega) \left[ \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} + f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) \right] d\vec{r}_2, \quad (4.4)$$

où  $f_{xc}$  est le noyau d'échange-corrélation. On peut définir  $\epsilon_{TDDFT}^{-1}$  tel que :

$$\int \epsilon_{TDDFT}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) \epsilon_{TDDFT}(\vec{r}_1, \vec{r}', \omega) d\vec{r}_1 = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (4.5)$$

On obtient alors, à partir de la définition de  $\epsilon_{TDDFT}^{-1}$  (4.5) et de l'équation (4.3), la relation :

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int \epsilon_{TDDFT}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) \chi_{KS}(\vec{r}_1, \vec{r}', \omega) d\vec{r}_1. \quad (4.6)$$

L'expression de la fonction réponse du système, présentée dans l'équation (4.6) montre que la variation de densité sous l'effet d'un potentiel donné dépend du comportement

des fonctions  $\chi_{KS}$  et  $\epsilon_{TDDFT}^{-1}$ . Ce constat permet de distinguer les excitations électroniques calculées. Les excitations provenant des pôles de  $\chi_{KS}$  sont qualifiées d'excitations individuelles, et celles causées par la fonction  $\epsilon_{TDDFT}^{-1}$  sont qualifiées d'excitations plasmoniques. Rappelons l'expression de la fonction réponse Kohn-Sham issue de la théorie des perturbations au premier ordre (2.69) :

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{i,s=1}^{\infty} (f_s - f_i) \frac{\phi_i^*(\vec{r}') \phi_s(\vec{r}') \phi_s^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})}{\omega - (\xi_i - \xi_s) + i\eta}, \quad (4.7)$$

où les états occupés et virtuels sont respectivement désignés par les lettres  $i$  et  $s$ .  $\xi_i$  et  $\xi_s$  sont respectivement les énergies de ces orbitales, et  $f_i$  et  $f_s$  sont leurs nombres d'occupation dans l'état fondamentale. Les pôles de la fonction réponse sont atteints pour des fréquences  $\omega$  correspondant à des différences d'énergie entre orbitales Kohn-Sham de l'état fondamentale. Cette fonction ne prend pas en compte l'aspect dynamique des interactions coulombienne et du terme d'échange-corrélation.

Comme en témoignent les équations (4.4) et (4.5), le terme  $\epsilon_{TDDFT}^{-1}$  prend en compte dans la dynamique d'excitation les interactions coulombiennes et le terme d'échange-corrélation. Dans le cadre de la méthode dite  $\lambda$ -scaling, un facteur  $\lambda$  est placé devant le terme de coulomb et le terme d'échange-corrélation [1, 5], tel que l'équation (4.4) devient :

$$\epsilon_{TDDFT}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) - \lambda \int \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_2, \omega) \left[ \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} + f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) \right] d\vec{r}_2, \quad (4.8)$$

avec  $0 \leq \lambda \leq 1$ . L'ajout de ce facteur permet de prendre en compte ( $\lambda=1$ ) ou non ( $\lambda=0$ ) les interactions entre électrons. L'identification du caractère plasmonique d'une excitation peut se faire à partir de l'évolution de son énergie en fonction de  $\lambda$ . Les excitations qui dépendent fortement de  $\lambda$  sont caractérisées de plasmoniques.

Cette méthode a l'avantage de mettre en évidence la provenance des excitations plasmoniques dans le cadre de la TDDFT. En TDDFT, les excitations plasmoniques et les excitations individuelles sont respectivement définies à partir de la présence ou de l'absence de couplages entre états Kohn-Sham [4]. Dans l'approche de Casida, les termes relatifs à la répulsion coulombienne et à l'échange-corrélation sont pris en compte via la matrice de couplage (2.76). Parmi les composantes de la matrice utilisée pour déterminer les états excités en TDDFT, dont les expressions sont données par les relations (2.81) et (2.84), seuls les termes non diagonaux dépendent de la matrice de couplage, et donc du terme d'échange-corrélation et de la répulsion coulombienne. Or ce sont les termes non-diagonaux qui participent au couplage entre états Kohn-Sham, les éléments diagonaux de la matrice utilisée pour déterminer les états excités sont quant à eux associés aux excitations individuelles.

### 4.1.1 Indice plasmonique généralisé

Un raisonnement similaire à celui dont est issue la méthode dite  $\lambda$ -scaling [1] permet d'associer à chaque transition un nombre évaluant son caractère plasmonique[2, 6, 7]. En partant de l'équation (4.1), on peut écrire la variation de densité électronique sous la forme :

$$\delta\rho(\vec{r}, t) = \iint \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') [\delta v(\vec{r}', t') + \delta v_{ind}(\vec{r}', t')] d\vec{r}' dt', \quad (4.9)$$

où le potentiel Kohn-Sham est décomposé en deux parties :  $\delta v$  est le potentiel extérieur et  $\delta v_{ind}$  le potentiel induit qui contient la contribution du terme d'Hartree  $\delta v_H$  et d'échange-corrélation  $\delta v_{xc}$ , tel que :

$$\delta v_{ind}(\vec{r}', t') = \delta v_H(\vec{r}', t') + \delta v_{xc}(\vec{r}', t'). \quad (4.10)$$

L'équation (4.9) permet de faire la même distinction entre excitation individuelle et excitation plasmonique que celle proposée par la méthode  $\lambda$ -scaling. Cette équation montre que la susceptibilité du système est grande lorsque  $\chi_{KS}$  ou  $\delta v_{ind}$  sont grands. Les excitations associées aux pôles de  $\chi_{KS}$  sont qualifiées d'individuelles, et celles associées à une grande valeur de potentiel induit sont dites plasmoniques. Cette vision est en accord avec les modèles issus de l'électromagnétisme et de la mécanique classique pour lesquels le plasmon est une oscillation collective des électrons de valence. Un tel déplacement d'électrons induit un champ important à l'intérieur du système. Le caractère plasmonique d'une excitation est ainsi relié à l'importance de son champ induit  $\delta v_{ind}$ .

L'indice plasmonique généralisé ou GPI pour Generalized Plasmonicity Index[2] repose sur le lien entre champ induit dans un système et résonance plasmon. Cet indice, noté  $\eta$ , est défini par l'équation :

$$\eta = \frac{|\int \delta\rho(\vec{r}, \omega) \delta v_{ind}^*(\vec{r}, \omega) d\vec{r}|}{|\int \delta\rho(\vec{r}, \omega) \delta v^*(\vec{r}, \omega) d\vec{r}|}, \quad (4.11)$$

où  $v_{ind}^*$  et  $v^*$  correspondent respectivement au complexe conjugué des potentiels induit et externe.  $\eta$  est relié à l'énergie coulombienne ; plus cet indice est grand, plus le champ induit est important par rapport au champ extérieur, et plus l'excitation est plasmonique. Cet indice a l'avantage de donner une mesure quantitative du caractère plasmonique d'une excitation.

En réécrivant la variation de densité de l'équation (4.11) en utilisant la formule (4.9), puis en exprimant la susceptibilité du système Kohn-Sham sous une forme analogue à (4.7), on peut exprimer l'indice plasmonique généralisé associé à une excitation  $I$  donnée comme[2] :

$$\eta_I = \frac{E_{plasmon, I}}{\Gamma} = \frac{\iint \frac{T_I(\vec{r}) T_I(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'}{\Gamma}, \quad (4.12)$$

où  $T_I$  est la densité de transition associée à l'excitation  $I$ , et  $\Gamma$  la largeur à mi-hauteur du plasmon. C'est cette formule que nous utiliserons pour calculer le caractère plasmonique des excitations. Comme le facteur  $\Gamma$  n'est pas accessible en TDDFT, et que la détermination de sa valeur contient une part d'arbitraire, nous donnerons uniquement les valeurs de  $E_{plasmon}$  pour les différentes excitations étudiées.

### 4.1.2 Carte de contribution des transitions

Les cartes de contribution des transitions, ou TCM pour Transition Contribution Map en anglais, permettent de révéler les énergies des orbitales de départ et d'arrivée ainsi que le poids des différentes mono-excitations qui composent une transition donnée. En TDDFT, les états excités sont décrits comme une somme de mono-excitations et de mono-déexcitations (transitions provenant d'orbitales virtuelles de l'état fondamental vers des orbitales occupées). L'état excité numéro  $I$  s'exprime comme :

$$\psi_I = \sum_{i,s} F_{I,i,s} |\phi_i \rightarrow \phi_s\rangle, \quad (4.13)$$

où le coefficient  $F_{I,i,s}$  est associé au poids de la mono-excitation allant de l'orbitale  $\phi_i$  à l'orbitale  $\phi_s$  pour la transition  $I$ , ces coefficients vérifient la relation  $\sum_{i,s} F_{I,i,s}^2 = 1$ . Les cartes de contributions des transitions adoptent la forme suivante[3, 8] : des fonctions gaussiennes, ou lorentziennes, sont associées à chaque mono-excitation. La hauteur de ces fonctions est proportionnelle au poids de la mono-excitation dans la transition étudiée. Une carte de contributions des transitions relative à l'état excité numéro  $I$  est définie par la fonction  $M_{TCM,\omega_I}$ , dont l'expression est :

$$M_{TCM,\omega_I}(\xi_o, \xi_v) = \sum_{i,s} \frac{|F_{I,i,s}|}{\sigma^2 2\pi} e^{-\frac{(\xi_o - \xi_i)^2 + (\xi_v - \xi_s)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.14)$$

où les indices  $o$  et  $v$  désignent respectivement des orbitales occupées et virtuelles, les indices  $i$  et  $s$  sont relatifs aux orbitales de départ et d'arrivée (4.13), et  $\sigma$  est l'écart-type de la fonction gaussienne.

Un schéma d'une carte de contribution des transitions est donné dans la figure 4.1. Sur ces cartes, l'axe des abscisses et des ordonnées représentent respectivement l'énergie des orbitales d'où partent et arrivent les électrons lors d'une transition. La densité d'états est représentée en haut et à gauche des cartes. Sur ces densités d'états, la bande  $d$  est indiquée en gris. Les droites noires horizontales et verticales qui traversent les cartes correspondent respectivement à l'énergie de l'orbitale virtuelle la plus basse (LUMO), et à l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute (HOMO). Les traits obliques en pointillés indiquent les mono-excitations pour lesquelles l'écart entre énergie des orbitales de départ  $\xi_i$  et d'arrivée  $\xi_s$  vaut une valeur donnée. Les points sur la carte sont relatifs au poids des différentes mono-excitations et mono-déexcitations. Plus une mono-excitation est importante, plus le point qui la représente est large.

Les cartes de contribution des transitions permettent de savoir quels électrons participent à une transition donnée. La zone numérotée 1 de la figure 4.1 correspond à des mono-excitations d'électrons provenant de la bande  $d$ . La zone 2 de cette même figure regroupe les excitations des électrons de valence, et la zone 3 les mono-désexcitations. Pour ce dernier ensemble de points, les orbitales de départ sont virtuelles, et celles d'arrivée sont occupées.

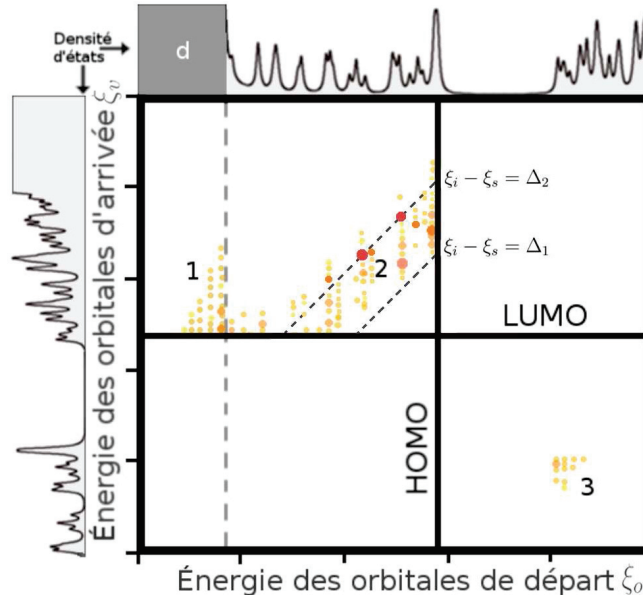
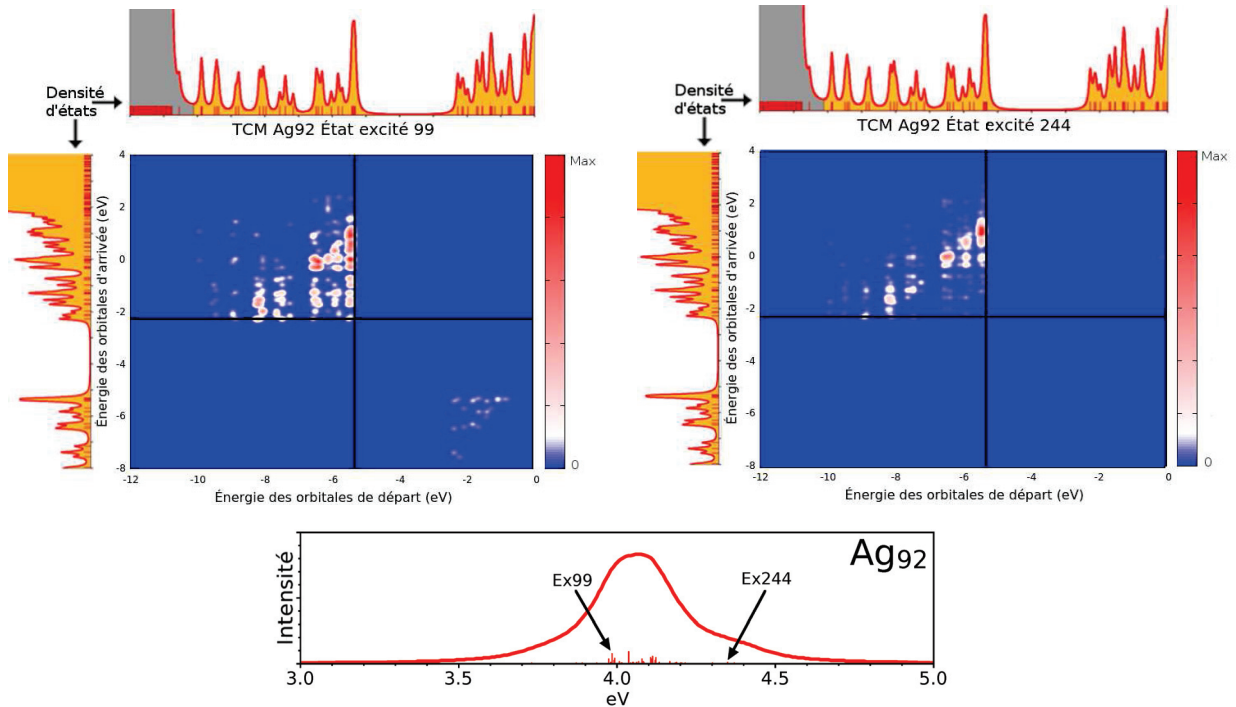


FIGURE 4.1: Schéma d'une carte de contribution des transitions.

La figure 4.2 montre le spectre d'absorption et les cartes de contribution des transitions pour les états excités numéros 99 et 244 de  $\text{Ag}_{92}$ . La comparaison de ces deux cartes permet d'attester que l'état excité 99 a un caractère plasmonique plus marqué que celui de l'état 244. L'état 244 est dû à des mono-excitations réparties dans une zone relativement étroite délimitée par deux lignes obliques d'équations  $\xi_i - \xi_s = \Delta$  et  $\xi_i - \xi_s = \Delta + 2$ . Les différences d'énergie  $\xi_i - \xi_s$  entre orbitales de départ et d'arrivée des transitions impliquées sont comprises dans une fourchette de seulement 2 eV. Les transitions les plus importantes, représentées en rouge sur la figure 4.2 présentent toutes le même écart d'énergie  $\xi_i - \xi_s$ . A contrario, la carte de contributions relative à la transition 99 fait apparaître une quantité importante de points d'intensité comparable et répartis sur une large gamme d'énergie avec  $\xi_i - \xi_s$  compris dans une fourchette de 4 eV environ. Cette carte fait apparaître un nombre important de transitions de faible énergie, c'est-à-dire des mono-excitations reliant les états occupés les plus hauts en énergie aux états virtuels les plus bas en énergie. L'état 99 comprend également des mono-désexcitations.

Ainsi, l'état excité 244 est principalement causé par quelques mono-excitations dont les contributions font apparaître un couplage sur une faible gamme d'énergie; cette excitation est qualifiée d'individuelle. L'état excité 99 qui est causé par de très nombreuses mono-excitations de poids comparable et couplant des mono-excitations réparties sur une grande gamme d'énergie est qualifié de plasmonique.

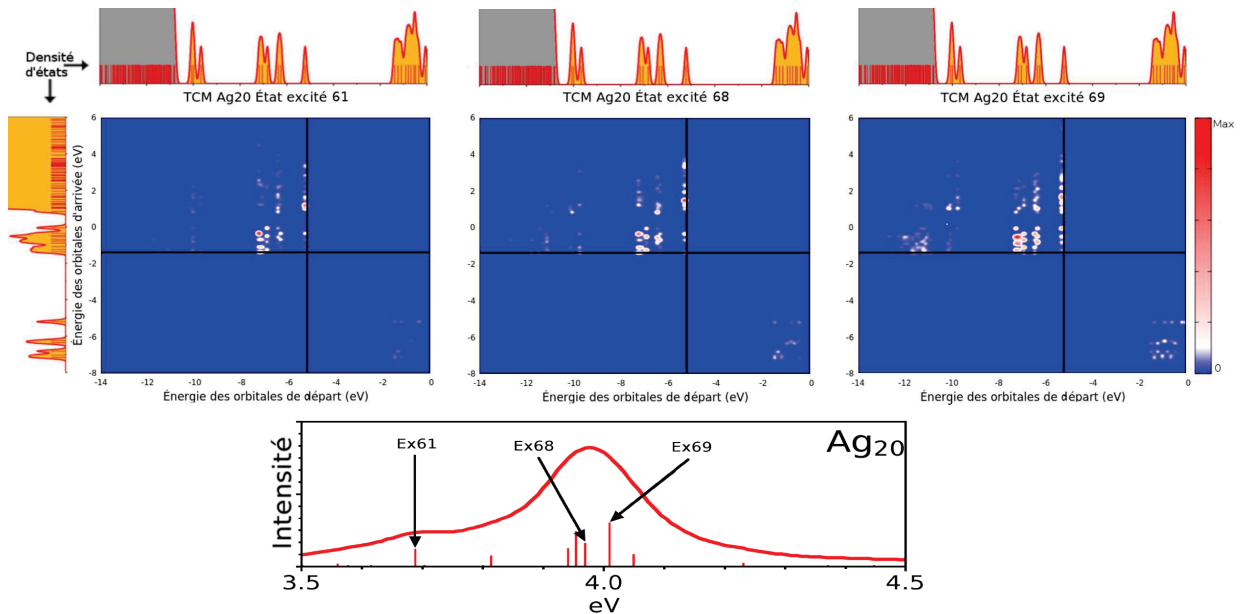
Le calcul de l'indice plasmonique généralisé corrobore notre identification. Celui-ci donne respectivement  $E_{plasmon} = 0.019$  et  $0.003$  pour les états excités 99 et 244 de  $Ag_{92}$ . Avec un rapport de six, ces nombres attestent que l'excitation numéro 99 est nettement plus plasmonique que l'excitation 244.



**FIGURE 4.2:** Spectres d'absorption et cartes de contribution des transitions pour les états excités 99 et 244, d'énergie respective 3.98 et 4.34 eV de l'agrégat  $Ag_{92}$  en phase gazeuse. Les signatures de ces deux excitations sont différentes. L'état excité 99 a un caractère plasmonique plus marqué que l'état excité 244.

La figure 4.3 montre les cartes de contribution des états excités 61, 68 et 69 de l'agrégat  $Ag_{20}$ . L'état excité 61 est principalement causé par deux mono-excitations possédant la même différence d'énergie entre leurs orbitales de départ et d'arrivée; elle est peu plasmonique. La valeur de  $E_{plasmon}$  associée à cette excitation est de 0.013. La carte relative à l'état excité 68 fait apparaître un nombre plus important de contributions que celui visible sur la carte de l'état excité 61. La bande  $d$  et les mono-désexcitations sont également plus marquées que sur la carte de l'état 61. Pour l'état excité 68 on a  $E_{plasmon}=0.036$ . La carte relative à l'état 69 montre que cette excitation a un fort caractère plasmonique; de nombreuses mono-excitations dont le poids est comparable sont présentes. De plus, ces mono-excitations ont des écarts en énergie entre orbitales de départ et d'arrivée qui varient beaucoup, signifiant que de nombreuses mono-excitations se couplent pour donner cet état excité. Pour l'état excité 69, on a  $E_{plasmon}=0.066$ .





**FIGURE 4.3:** Spectres d'absorption et cartes de contribution des transitions pour les états excités 61, 68 et 69, dont les énergies sont respectivement 3.69, 3.97 et 4.01 eV, de l'agrégat Ag<sub>20</sub> en phase gazeuse. Le caractère plasmonique des excitations s'accroît de l'état 61 à 69.

Les signatures des excitations plasmoniques observées sur les cartes de contribution des transitions des figures 4.2 et 4.3 sont en accord avec la vision héritée des modèles issus de la mécanique et de l'électromagnétisme classiques. Ces cartes révèlent que les excitations plasmoniques sont causées par des mouvements collectifs d'électrons de valence. En effet, elles montrent que les transitions sont principalement causées par des mono-excitations d'électrons de valence, et que ces mono-excitations se couplent les unes aux autres. Les identifications du caractère plasmonique des excitations par cette méthode donnent des résultats cohérents avec les valeurs d'indices plasmoniques généralisés.

Notons que dans la littérature, les cartes de contribution des transitions relatives à des agrégats d'argent ont été obtenues à partir de calculs réalisés avec une fonctionnelle contenant un terme qui corrige l'auto-interaction[3] et une fonctionnelle LDA[8]. Par rapport à nos résultats, ces cartes témoignent de contributions légèrement plus importantes des électrons *d*. Cette surestimation du rôle des électrons *d* est à relier aux fonctionnelles utilisées[9].

Avec les cartes de contribution des transitions et les calculs d'indices plasmoniques généralisés, nous sommes en mesure d'attester que nos calculs TDDFT décrivent les excitations intenses qui composent la bande d'absorption principale des agrégats d'argent comme ayant un caractère plasmonique marqué dès la taille 20. Nous allons maintenant présenter plusieurs outils qui permettent d'analyser les excitations électroniques afin de caractériser les excitations plasmoniques sur différents systèmes.

## 4.2 Analyse d'excitations plasmoniques

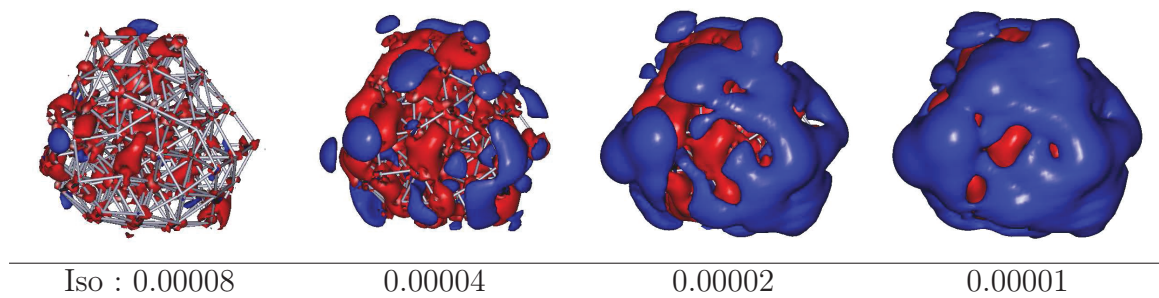
### 4.2.1 Différence de densité

Les calculs TDDFT donnent accès aux densités électroniques des différents états excités. Il est possible de caractériser les excitations électroniques via la différence de densité entre un état excité donné et l'état fondamental. Tracer les surfaces reliant les points de l'espace pour lesquels ces différences de densité sont égales à une valeur donnée permet de représenter le déplacement de charges associé à une excitation. Concrètement, on trace les surfaces solutions de l'équation :

$$\rho_{Ex}(\vec{r}) - \rho_{Gs}(\vec{r}) = \pm \text{Isovaleur}, \quad (4.15)$$

où  $\rho_{Ex}(\vec{r})$  et  $\rho_{Gs}(\vec{r})$  représentent respectivement la densité d'un état excité et celle de l'état fondamental. Les surfaces pour lesquelles l'isovaleur est négative englobent les zones de départ des électrons lors de l'excitation, et celles pour lesquelles l'isovaleur est positive englobent des zones d'arrivée.

La figure 4.4 montre les surfaces solutions de l'équation (4.15) pour l'agrégat  $\text{Ag}_{84}$  calculées en phase gazeuse. L'état excité considéré est celui qui a la force d'oscillateur la plus importante. Les surfaces rouges correspondent aux solutions négatives et les surfaces bleues aux solutions positives. Tracer ces surfaces permet de représenter les excitations comme un déplacement des électrons du rouge vers le bleu. Les zones rouges occupent principalement le centre de l'agrégat, et les zones bleues sont situées en périphérie de l'agrégat ; lors d'une excitation plasmonique, les électrons sont transférés vers l'extérieur de l'agrégat. Les différences de densité obtenues sur les pics les plus intenses des systèmes  $\text{Ag}_n$ , avec  $n=20, 35, 38, 42, 55, 58, 92$  et sur  $\text{Ag}_{147}^+$  montrent également que les charges se déplacent sur des orbitales diffuses à la surface des agrégats.



**FIGURE 4.4:** Différences de densité entre l'état excité le plus intense du spectre d'absorption de  $\text{Ag}_{84}$ , situé à 3.99 eV, et l'état fondamental pour quatre isovaleurs différentes, indiquées sous chaque image.

Ce type de représentations permet une évaluation qualitative des contributions des différents électrons. Sur la figure 4.4, les zones englobées par les isovaleurs ne sont pas centrées sur les différents atomes, ce qui indique une faible contribution des électrons  $d$ .

## 4.2.2 Densité de transition, électron et trou

### Densité de transition

Par définition, la matrice densité de transition, que l'on note  $T_I$ , est un opérateur dont les éléments couplent un état excité  $I$  donné à l'état fondamental[10]. Cet opérateur s'exprime sous la forme :

$$T_I(\vec{r}; \vec{r}') = \int \psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \psi_I(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n, \quad (4.16)$$

où les symboles  $\psi_0$  et  $\psi_I$  correspondent respectivement aux fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état excité  $I$ . À partir de l'équation (4.13), l'opérateur densité de transition peut être réécrit sous la forme :

$$T_I(\vec{r}; \vec{r}') = \sum_{i,s} F_{I,i,s} \phi_i(\vec{r}) \phi_s(\vec{r}'). \quad (4.17)$$

La densité de transition est définie par l'expression :

$$T_I(\vec{r}) = \sum_{i,s} F_{I,i,s} \phi_i(\vec{r}) \phi_s(\vec{r}). \quad (4.18)$$

Cette grandeur peut être visualisée dans l'espace à trois dimensions en terme d'isovaleur et permet notamment de déterminer l'orientation selon laquelle les charges se déplacent lors d'une excitation plasmonique donnée. La densité de transition est reliée aux forces d'oscillateur ; si on multiplie la densité de transition par une coordonnée spatiale et que l'on intègre sur tout l'espace, on retrouve l'expression du moment dipolaire de transition.

$$\begin{aligned} \int x T_I(\vec{r}) d\vec{r} &= \int \psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) x \psi_I(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n, \\ &= -D_{I,x}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

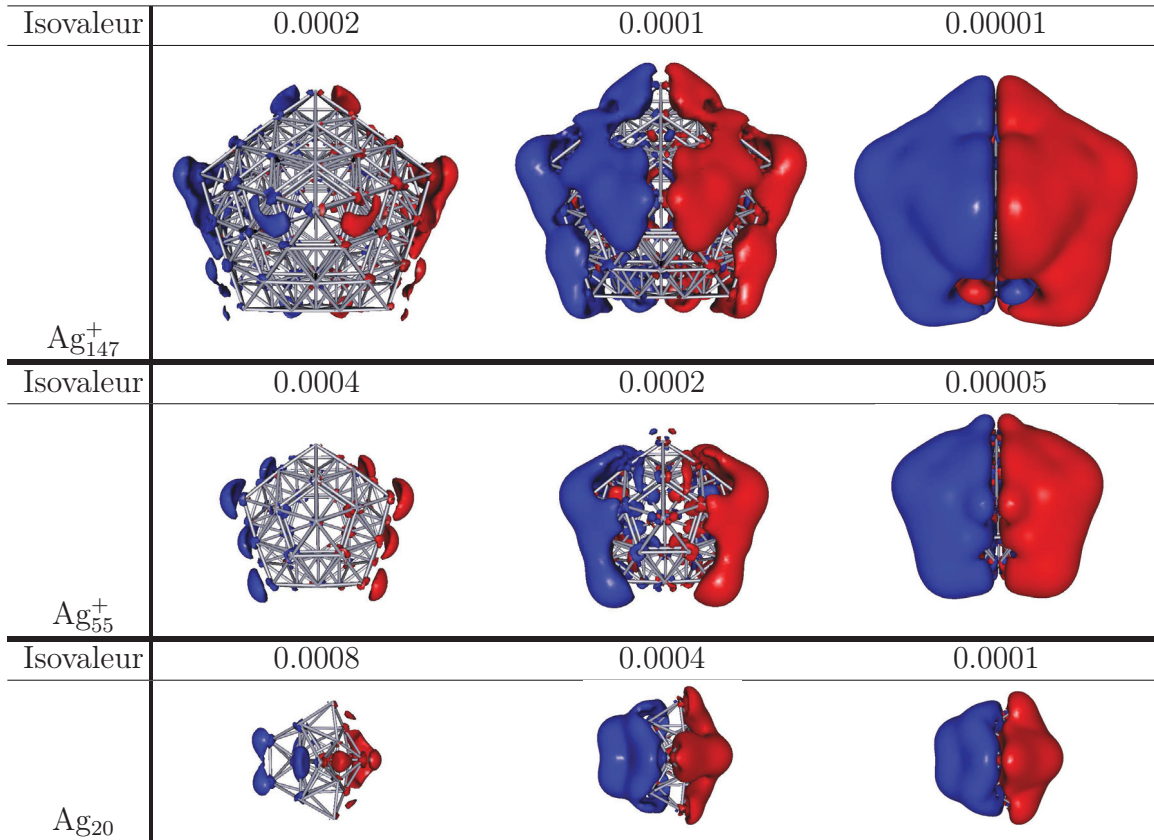
où  $D_{I,x}$  est la composante suivant la direction  $x$  du moment dipolaire de transition associé à l'excitation  $I$ . Les expressions (2.96) et (2.97) montrent que l'on peut exprimer les forces d'oscillateur à partir de la densité de transition sous la forme :

$$f_I = \frac{2}{3} \omega_I \left( \left| \int x T_I(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 + \left| \int y T_I(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 + \left| \int z T_I(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \right). \quad (4.20)$$

La répartition des zones positives et négatives de la densité de transition  $T_I$  illustre le déplacement des charges et permet de déterminer la direction de polarisation donnant l'excitation  $I$ . On peut aussi montrer que dans le régime linéaire la densité de transition  $T_I$  est, à un facteur près, la transformée de Fourier pour la pulsation  $\omega_I$  de la différence de densité électronique dépendante du temps  $\rho(\vec{r}, t) - \rho(\vec{r}, 0)$ .

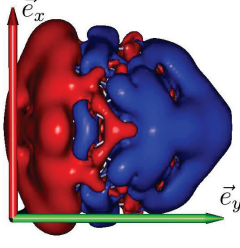
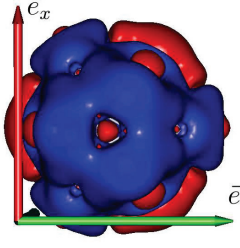
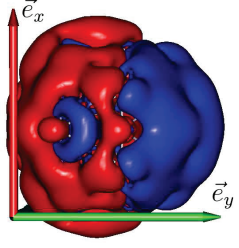
## 4.2. ANALYSE D'EXCITATIONS PLASMONIQUES

La figure 4.5 montre la densité de transition pour l'excitation la plus intense des agrégats  $\text{Ag}_{147}^+$ ,  $\text{Ag}_{55}^+$  et  $\text{Ag}_{20}$ . Pour ces excitations, la densité de transition est principalement répartie en deux zones de signes différents situées de part et d'autre de l'agrégat. Ce type de représentation indique que nos calculs TDDFT décrivent les excitations plasmoniques comme une oscillation des électrons de valence le long d'un axe.



**FIGURE 4.5:** Densités de transition pour l'excitation la plus intense de  $\text{Ag}_{147}^+$  (située à 4.25 eV),  $\text{Ag}_{55}^+$  (4.23 eV) et de  $\text{Ag}_{20}$  (4.01 eV). Les isovaleurs sont indiquées au-dessus de chaque image. Les couleurs rouges et bleues correspondent respectivement à des isovaleurs négatives et positives. Pour les excitations plasmoniques, la densité de transition est répartie dans deux zones diamétralement opposées, l'une positive et l'autre négative.

La figure 4.6 montre les densités de transition pour les trois excitations les plus intenses de  $\text{Ag}_{92}$ . Ces excitations sont proches en énergies et ont toutes un caractère plasmonique marqué. Nos calculs donnent accès aux transitions associées à des polarisations suivant les trois directions de l'espace. Chaque transition a un moment dipolaire et correspond à des mouvements de charges suivant une direction donnée. Les composantes des moments dipolaires de transition sont indiquées pour chaque excitation dans la figure 4.6. Il est possible de déterminer l'orientation du moment dipolaire de transition à partir de ces représentations et de la relation (4.19); ce moment est orienté des zones bleues vers les rouges.

Isovaleur	État excité		
	99	117	150
0.00003			
$D_{I,x}$	0	0	0
$D_{I,y}$	-4.11	-0.014	-4.56
$D_{I,z}$	0.034	4.26	-0.02

**FIGURE 4.6:** Densités de transition pour l'isovaleur 0.00003 et composantes des moments dipolaires de transition en unités atomiques des états excités 99 (3.99 eV), 117 (4.04 eV) et 150 (4.11 eV) de l'agrégat  $\text{Ag}_{92}$ . Un repère orthogonal est représenté pour chaque excitation. Visualiser la densité de transition permet de connaître l'orientation du moment dipolaire de transition.

### Électron et trou

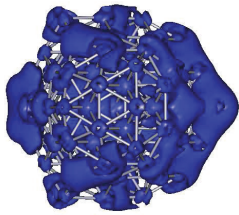
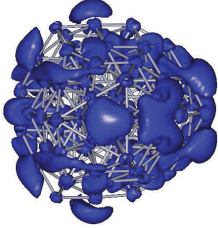
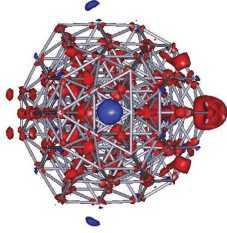
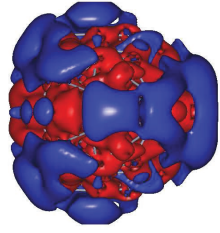
Les excitations électroniques peuvent également être étudiées dans le cadre d'une représentation de type électron-trou. On considère que lors d'une excitation, un électron quitte une zone, appelée trou, pour aller vers une autre, appelée particule ou électron. Pour déterminer l'emplacement de l'électron et du trou pour une excitation  $I$  donnée, nous avons défini les densités de trous et de particules comme étant la somme des termes locaux et croisés, pour les mono-excitations et les mono-désexcitations[11] :

$$\begin{aligned}
 \rho_I^{\text{trou}}(\vec{r}) &= \rho_{\text{local},I}^{\text{trou}}(\vec{r}) + \rho_{\text{croisé},I}^{\text{trou}}(\vec{r}), \\
 &= \sum_{i \rightarrow s} (F_{I,i,s})^2 \phi_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) - \sum_{i \leftarrow s} (F_{I,i,s})^2 \phi_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \\
 &+ \sum_{i \rightarrow s} \sum_{j \neq i \rightarrow s} F_{I,i,s} F_{I,j,s} \phi_i(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) - \sum_{i \leftarrow s} \sum_{j \neq i \leftarrow s} F_{I,i,s} F_{I,j,s} \phi_i(\vec{r})\phi_j(\vec{r}), \quad (4.21)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rho_I^{\text{elec}}(\vec{r}) &= \rho_{\text{local},I}^{\text{elec}}(\vec{r}) + \rho_{\text{croisé},I}^{\text{elec}}(\vec{r}), \\
 &= \sum_{i \rightarrow s} (F_{I,i,s})^2 \phi_s(\vec{r})\phi_s(\vec{r}) - \sum_{i \leftarrow s} (F_{I,i,s})^2 \phi_s(\vec{r})\phi_s(\vec{r}) \\
 &+ \sum_{i \rightarrow s} \sum_{i \rightarrow u \neq s} F_{I,i,s} F_{I,i,u} \phi_s(\vec{r})\phi_u(\vec{r}) - \sum_{i \leftarrow s} \sum_{i \leftarrow u \neq s} F_{I,i,s} F_{I,i,u} \phi_s(\vec{r})\phi_u(\vec{r}). \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

Il est possible de visualiser les électrons et trous en traçant les surfaces qui relient les points ayant la même valeur. Ce type de représentation permet de visualiser les zones spatiales qui perdent ou gagnent des charges lors d'une excitation donnée.

La figure 4.7 montre une représentation du trou, de l'électron et de la différence « électron moins trou » de l'excitation située à 4.11 eV de l'agrégat  $\text{Ag}_{92}$ . Les représentations « électron moins trou » montrent un transfert de charges des zones rouges vers les zones

Trou	Électron	Électron-Trou	
Iso : 0.00008	0.00008	0.00008	0.00002
			

**FIGURE 4.7:** Trou, électron et « électron moins trou » de l'état excité 150 de l'agrégat  $\text{Ag}_{92}$ , situé à 4.11 eV, pour différentes isovaleurs. Les zones bleues correspondent à des isovaleurs positives, et les rouges à des isovaleurs négatives.

bleues et indiquent que globalement les charges partent du centre de l'agrégat pour aller à sa surface. Cette description du déplacement des charges lors de cette excitation est en accord avec la vision donnée par les différences de densité entre état excité et état fondamental.

### 4.2.3 Contribution des différentes couches d'orbitales

Il est possible d'exprimer les contributions des différentes couches électroniques ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ...) pour une excitation donnée[12]. Dans nos calculs, les orbitales Kohn-Sham sont développées sur des bases de fonctions gaussiennes ( $s_1, s_2, \dots, p_1, p_2, \dots, d_1, d_2, \dots$ ) centrées sur les différents atomes. Une orbitale moléculaire  $|\phi_i\rangle$  peut être exprimée sous la forme :

$$|\phi_i\rangle = C_{s1} |s_1\rangle + C_{s2} |s_2\rangle + \dots + C_{p1} |p_1\rangle + C_{p2} |p_2\rangle + \dots + C_{d1} |d_1\rangle + C_{d2} |d_2\rangle \dots, \quad (4.23)$$

où  $|s_a\rangle$ ,  $|p_a\rangle$ ,  $|d_a\rangle, \dots$  désignent des fonctions gaussiennes de type  $s$ ,  $p$ ,  $d, \dots$  normées à l'unité. Les coefficients  $C$  correspondent au poids des différentes orbitales atomiques dans la fonction d'onde  $|\phi_i\rangle$ . La contribution des électrons de type  $d$  associés à l'orbitale  $|\phi_i\rangle$  peut être estimée par la relation :

$$\begin{aligned} \%d_i &= \frac{|C_{d1}|^2 + |C_{d2}|^2 + \dots}{|C_{s1}|^2 + |C_{s2}|^2 + \dots + |C_{p1}|^2 + |C_{p2}|^2 + \dots + |C_{d1}|^2 + |C_{d2}|^2} \times 100, \\ &= |\langle d|\phi_i\rangle|^2 \times 100, \end{aligned} \quad (4.24)$$

où la seconde ligne correspond à une notation abrégée. En TDDFT, les états excités sont décrits comme des combinaisons linéaires de mono-excitations, comme indiqué dans la formule (4.13). Pour un état excité donné  $I$ , la contribution des électrons de type  $d$  dans l'orbitale de départ peut être estimée par la formule :

$$\%d_I = \sum_{i,s} F_{I,i,s}^2 |\langle d|\phi_i\rangle|^2 \times 100. \quad (4.25)$$



où  $F_{I,i,s}$  est le poids de la mono-excitation allant de l'orbitale  $\phi_i$  vers l'orbitale  $\phi_s$  pour la transition  $I$ . Il est également possible d'estimer la contribution d'un type d'électrons dans une gamme d'énergie du spectre. Dans ce cas, il faut pondérer les termes de la relation (4.25) par les forces d'oscillateur  $f_I$  des différentes transitions présentes dans cette gamme d'énergie :

$$\%d = \frac{\sum_I f_I \sum_{i,s} F_{I,i,s}^2 |\langle d|\phi_i\rangle|^2}{\sum_I f_I} \times 100. \quad (4.26)$$

Cette méthode peut être adaptée afin de discriminer les contributions d'un groupe d'atomes donné au sein d'un système en repérant sur quels atomes sont situées les différentes orbitales atomiques.

Les contributions relatives des différents types d'électrons pour les trois pics les plus intenses des agrégats  $Ag_n$  avec  $n=20, 38, 42, 58, 84, 92$  sont données dans le tableau 4.1. La contribution des électrons  $d$  aux excitations plasmoniques est faible. Cela corrobore les analyses réalisées à partir des cartes de contributions des transitions, des différences de densité et des densités de transition selon lesquelles ces excitations sont principalement causées par les électrons de valence.

Agrégat	Ag <sub>20</sub>			Ag <sub>38</sub>			Ag <sub>42</sub>		
États principaux (eV)	4.01	3.95	3.97	3.96	3.97	4.10	4.30	3.94	3.96
%s	39	36	47	32	31	32	21	24	25
%p	55	59	44	65	64	61	77	73	72
%d	6	5	9	3	4	7	2	3	3

Agrégat	Ag <sub>58</sub>			Ag <sub>84</sub>			Ag <sub>92</sub>		
États principaux (eV)	4.08	3.77	4.00	3.99	3.94	3.83	4.04	3.99	4.11
%s	20	22	21	25	24	24	27	28	28
%p	78	76	77	73	74	74	69	69	69
%d	2	2	2	2	2	2	3	3	3

**Tableau 4.1:** Contribution des électrons  $s$ ,  $p$  et  $d$  en pourcentages pour les trois pics les plus intenses des agrégats  $Ag_n$  avec  $n=20, 38, 42, 58, 84, 92$ . Pour un agrégat donné, les états excités principaux sont classés de gauche à droite par force d'oscillateur décroissante.

#### 4.2.4 Recouvrement spatial d'orbitales

Le caractère transfert de charge d'une excitation électronique donnée peut être évalué à partir du recouvrement spatial entre les orbitales de départ et d'arrivée. Un outil, nommé diagnostique  $\Lambda$ [13] associe un nombre  $\Lambda$  compris entre 0 et 1 à chaque transition. Plus ce nombre est petit, plus le recouvrement spatial entre les orbitales de départ et

d'arrivée est faible.

Considérons une transition d'une orbitale  $|\phi_i\rangle$  vers une orbitale  $|\phi_s\rangle$ . On peut calculer le recouvrement spatial de ces deux orbitales, noté  $O_{i,s}$ , avec la formule :

$$O_{i,s} = \langle |\phi_i| | |\phi_s| \rangle = \int |\phi_i(\vec{r})| |\phi_s(\vec{r})| d\vec{r}. \quad (4.27)$$

En TDDFT, les états excités prennent la forme détaillée dans l'équation (4.13). La quantité  $\Lambda$  qui caractérise le recouvrement spatial est obtenue en multipliant le recouvrement des orbitales de départ et d'arrivée par le poids des différentes mono-excitations impliquées dans une transition donnée :

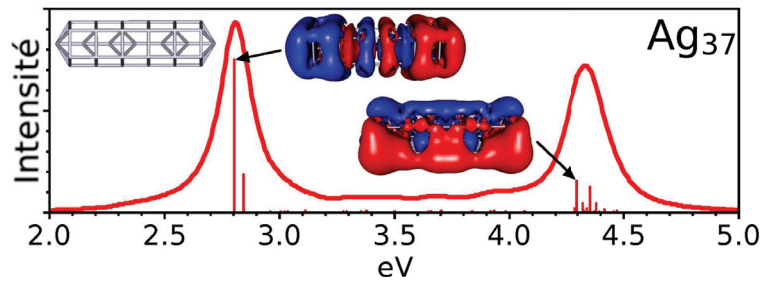
$$\Lambda = \frac{\sum_{i,s} F_{i,s}^2 O_{i,s}}{\sum_{i,s} F_{i,s}^2}. \quad (4.28)$$

La valeur de  $\Lambda$  pour une excitation donnée permet de connaître son caractère transfert de charge. Plus la valeur de ce paramètre est proche de l'unité, plus le recouvrement spatial entre orbitales de départ et d'arrivée est important. Des tests montrent que pour des excitations localisées  $\Lambda$  est plus grand que 0.45, alors que pour les excitations de type transfert de charge ou Rydberg  $\Lambda$  est plus faible[13].

Pour les excitations plasmoniques des agrégats d'argent  $Ag_n$ , avec  $n = 20, 35, 38, 42, 55, 58, 84, \text{ et } 92$ , la valeur de  $\Lambda$  est comprise entre 0.6 et 0.7. Pour les transitions n'impliquant que des orbitales de valence,  $\Lambda$  prend des valeurs proches de 0.7. Pour les transitions inter-bandes (transitions d'électron  $d$  vers des orbitales de valence), la valeur est beaucoup plus faible et est proche de 0.4, ce qui indique que ces transitions ont un caractère Rydberg et transfert de charge prononcé.

La figure 4.8 contient la géométrie et le spectre d'absorption d'un bâtonnet d'argent composé de 37 atomes. Ce système permet de comprendre comment la valeur de  $\Lambda$  peut donner des indications sur les contributions aux excitations des différents électrons. La forme allongée de cet agrégat fait qu'il possède deux bandes d'absorption intenses[14, 15]. Les deux excitations dont les densités de transition sont représentées montrent que la première bande plasmonique, centrée autour de 2.80 eV est causée par des mouvements de charges le long du grand axe de l'agrégat, et que la seconde bande plasmonique, centrée autour de 4.30 eV, correspond à des oscillations le long des axes courts. Pour les états excités situés à 2.80 et 4.29 eV, les valeurs de  $\Lambda$  sont respectivement 0.78 et 0.52. Plus l'énergie des excitations augmente, plus les contributions de la bande  $d$  deviennent importantes[16]. À basse énergie, lorsque les électrons de la bande  $d$  interviennent peu, les électrons quittent principalement des orbitales délocalisées sur tout l'agrégat pour arriver sur d'autres orbitales délocalisées. Dans ce cas, le recouvrement spatial entre orbitales de départ et d'arrivée est relativement important. À plus haute énergie, les transitions inter-bandes contribuent fortement, ce qui abaisse la valeur de  $\Lambda$ .





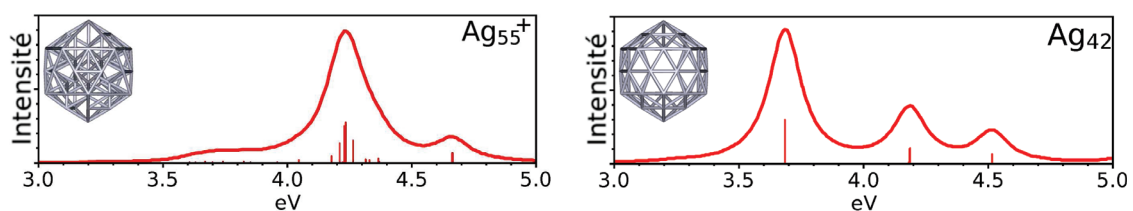
**FIGURE 4.8:** Géométrie, spectre et densité de transition de deux excitations intenses du bâtonnet  $\text{Ag}_{37}$  en phase gazeuse. Les états excités situés à 2.80 et 4.29 eV sont respectivement causés par des oscillations de charges suivant les axes long et court de l'agrégat.

### 4.3 Icosaèdres d'argent, d'or et de cuivre

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier les excitations électroniques calculées sur des icosaèdres de métaux nobles. Nous considérons  $\text{Ag}_{55}^+$ ,  $\text{Ag}_{42}$  avec une structure géométrique creuse, ainsi que  $\text{Cu}_{55}$  et  $\text{Au}_{55}$ . Nous montrerons que contrairement à l'argent, le cuivre et l'or n'arborent pas une réponse plasmonique pour une si petite taille.

#### 4.3.1 $\text{Ag}_{55}^+$ et agrégat creux

Nous allons présenter les spectres d'absorption et analyser les excitations obtenus sur un icosaèdre d'argent plein ( $\text{Ag}_{55}^+$ ) et creux ( $\text{Ag}_{42}$ ). L'agrégat  $\text{Ag}_{42}$  a une structure creuse ; il a été obtenu en enlevant les 13 atomes internes de  $\text{Ag}_{55}^+$ . Ces deux agrégats ont la même symétrie icosaédrique et l'intérêt de comparer ces deux systèmes réside dans le fait que  $\text{Ag}_{42}$  a une surface supplémentaire par rapport à la structure pleine, ce qui permet l'apparition de nouveaux modes plasmoniques.

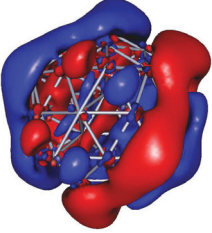
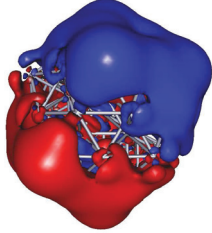
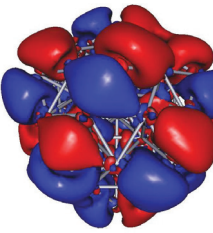


**FIGURE 4.9:** Spectres d'absorption des agrégats  $\text{Ag}_{55}^+$  et  $\text{Ag}_{42}$  en phase gazeuse. La structure géométrique considérée pour  $\text{Ag}_{42}$  est similaire à celle de  $\text{Ag}_{55}^+$  sans les 13 atomes à l'intérieur.

La figure 4.9 montre les spectres d'absorption des icosaèdres  $\text{Ag}_{55}^+$  et  $\text{Ag}_{42}$ . Le cation  $\text{Ag}_{55}^+$  a un spectre proche de celui de  $\text{Ag}_{55}$ , montré dans la figure 3.2 ; le cation montre une résonance plasmon décalée de 0.08 eV vers les hautes énergies par rapport à l'agrégat neutre. La résonance plasmon du cation est principalement due à quelques transitions intenses proches en énergie formant un peigne de pics autour de 4.23 eV. Des transitions moins intenses et plus isolées sont également visibles de part et d'autre de la bande d'absorption principale. Le spectre de  $\text{Ag}_{42}$  est très différent de celui de  $\text{Ag}_{55}^+$  et présente

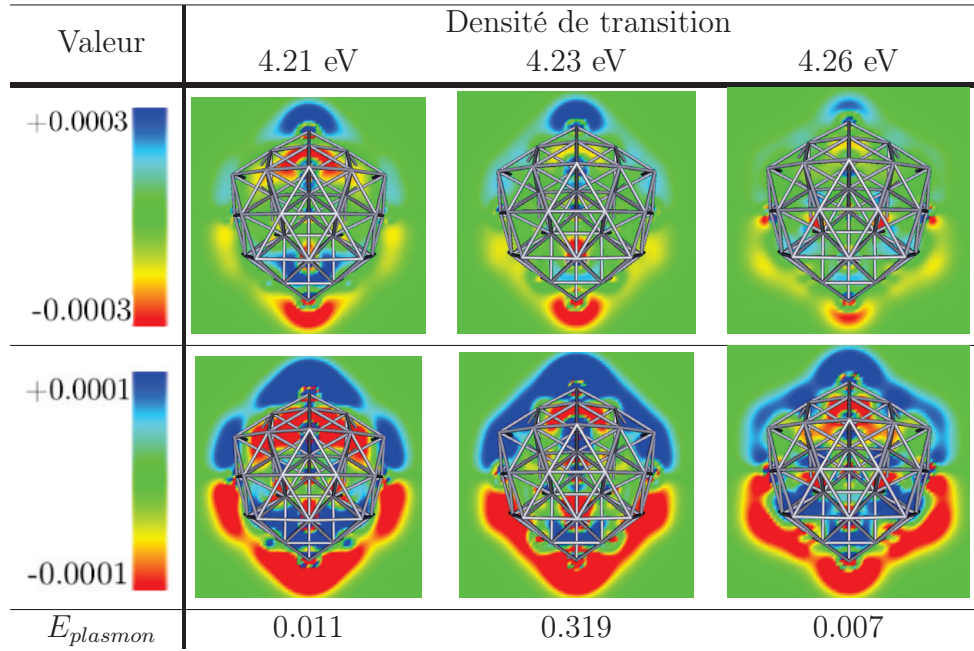
des bandes d'absorption intenses, causées par des transitions triplement dégénérées, situées à 3.68, 4.18 et 4.51 eV. La comparaison de ces deux spectres montre qu'enlever les atomes internes change drastiquement la réponse optique. Pour la structure sans atomes internes, les excitations intenses se répartissent sur une grande gamme d'énergie, alors que pour la structure avec atomes internes, les excitations intenses occupent une gamme d'énergie restreinte.

La figure 4.10 montre les densités de transition pour différentes excitations de l'agrégat  $\text{Ag}_{55}^+$  réparties sur une grande gamme d'énergie et situées à 3.67, 4.23 et 4.67 eV. Pour l'excitation située à 3.67 eV sur  $\text{Ag}_{55}^+$ , on observe une alternance de zones positives et négatives le long de la direction où se déplacent les charges. Pour  $\text{Ag}_{55}^+$ , l'excitation à 4.23 eV correspond à un déplacement de charges le long de tout l'agrégat. La densité de transition de l'excitation située à 4.67 eV montre plusieurs lobes positifs et négatifs traduisant un mode complexe. Dans la littérature, des excitations situées plus haut en énergie que la bande d'absorption principale d'agrégats de sodium ont été identifiées comme étant des modes de respiration[17]. Ici, nous ne pouvons pas identifier l'excitation à 4.67 eV de l'agrégat  $\text{Ag}_{55}^+$  comme étant un mode de respiration. Pour  $\text{Ag}_{55}^+$ , sur la gamme d'énergie sondée, seul l'état à 4.23 eV a un caractère plasmonique marqué.

Isovaleur	Densité de transition		
	3.67 eV	4.23 eV	4.67 eV
0,0001			
$E_{plasmon}$	0.007	0.319	0.007

**FIGURE 4.10:** Valeurs de  $E_{plasmon}$  et densités de transition des états excités situés à 3.67, 4.23 et 4.67 eV de l'agrégat  $\text{Ag}_{55}^+$ . Seul l'état excité situé à 4.23 eV a un caractère plasmonique marqué.

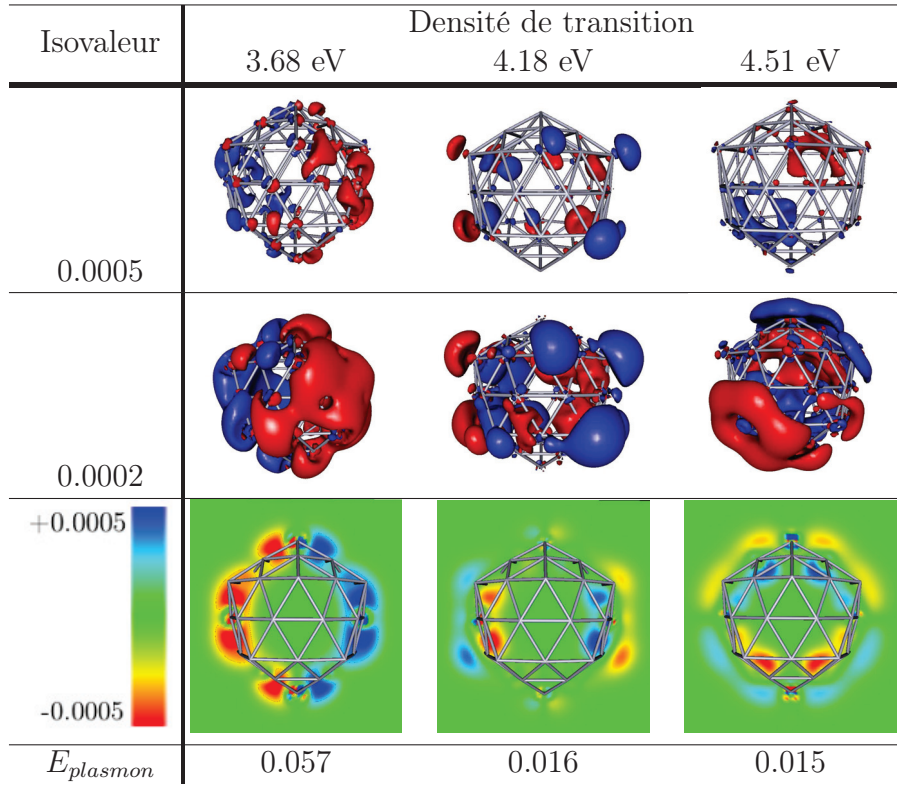
Comme en témoigne la figure 4.9, les transitions intenses de  $\text{Ag}_{55}^+$  sont situées dans une gamme d'énergie restreinte; la bande plasmonique de ce cation fait apparaître un peigne de pics centré autour de 4.23 eV. La figure 4.11 montre des coupes de la densité de transition dans des plans parallèles aux déplacements de charges pour les trois excitations les plus intenses de  $\text{Ag}_{55}^+$ . Les transitions illustrées dans cette figure sont séparées de quelques centièmes d'électron-volt. On voit sur cette figure que ces trois excitations sont similaires et ont un caractère plasmonique marqué. On retrouve des zones positives et négatives de part et d'autre de l'agrégat, ainsi que des alternances de signe à l'intérieur de l'agrégat. Les différences entre ces trois transitions proches en énergie sont surtout visibles dans le centre de l'agrégat, où les zones positives et négatives ont des positions et intensités variables.



**FIGURE 4.11:** Densités de transition représentée en coupe sur le plan parallèle à l'axe suivant lequel les charges se déplacent pour les états excités les plus intenses de  $Ag_{55}^+$ , situés à 4.21, 4.23 et 4.26 eV.

Les densités de transition des états excités les plus intenses de  $Ag_{42}$  sont représentées dans la figure 4.12. Ces états excités sont proches en énergie de ceux calculés sur  $Ag_{55}^+$ , situés à 3.67, 4.23 et 4.67 eV, et représentés dans la figure 4.10. Sur  $Ag_{42}$ , pour l'état le plus bas en énergie, situé à 3.68 eV, la densité de transition est répartie dans deux zones, l'une positive et l'autre négative, situées de part et d'autre et en surface de l'agrégat. Cela nous indique que cette excitation est causée par des oscillations de charges sur toute la particule suivant un axe donné, ce qui rappelle le phénomène de plasmon de surface localisé. Les représentations relatives aux excitations situées à 4.18 et 4.51 eV font apparaître des zones positives et négatives de part et d'autre de la surface de l'agrégat. Pour ces excitations, les charges ne semblent pas se déplacer sur tout l'agrégat, mais oscillent au niveau de la surface. Les excitations situées à 4.18 et 4.51 eV pourraient correspondre à des plasmons de Bennett[18]. Bennett a montré que la différence entre le potentiel ressenti par les électrons à l'intérieur et à l'extérieur d'un métal peut entraîner des oscillations autour de la surface. Ces modes ne sont pas visibles dans la réponse optique de  $Ag_{55}^+$  et sont causés par la surface supplémentaire que possède  $Ag_{42}$  par rapport à  $Ag_{55}^+$ .

Les transitions dont le caractère plasmonique est le plus marqué sont situées aux alentours de 3.68 eV pour  $Ag_{42}$  et au niveau de 4.23 eV pour  $Ag_{55}^+$ . L'observation selon laquelle enlever de la matière à l'intérieur d'un agrégat décale la résonance plasmon vers les basses énergies est en accord avec un certain nombre de données expérimentales, obtenues sur des agrégats d'argent et d'or de plusieurs nanomètres[19]. Des calculs TDDFT réalisés sur des icosaèdres d'argent et d'or pleins, composés de 147 atomes, et sur des structures creuses de 92 atomes avec une fonctionnelle GGA montrent un décalage d'environ 0.5 eV vers les basses énergies du pic principal lorsque les atomes internes sont enlevés[20]. D'autres calculs TDDFT effectués avec différents types de fonctionnelles sur



**FIGURE 4.12:** Densités de transition et valeurs de  $E_{plasmon}$  des excitations responsables des trois bandes d'absorption de l'agrégat creux  $Ag_{42}$ , situées à 3.68, 4.18, et 4.51 eV. Chaque colonne correspond à une transition dont l'énergie est indiquée en haut. Les images sur fond vert correspondent à des coupes réalisées dans un plan parallèle au moment dipolaire de transition.

des agrégats d'argent icosédriques contenant jusqu'à 561 atomes décrivent également un décalage de plusieurs dixième d'électron-volt vers le rouge lorsque des icosédres sont enlevés de l'intérieur de l'agrégat[21]. Ce décalage peut être compris à partir de la formule (1.26) qui montre que la position du plasmon de surface localisé est proportionnelle à la racine carré de la densité électronique. Enlever des atomes à l'intérieur d'un agrégat réduit la densité électronique du système et abaisse l'énergie du plasmon de surface localisé.

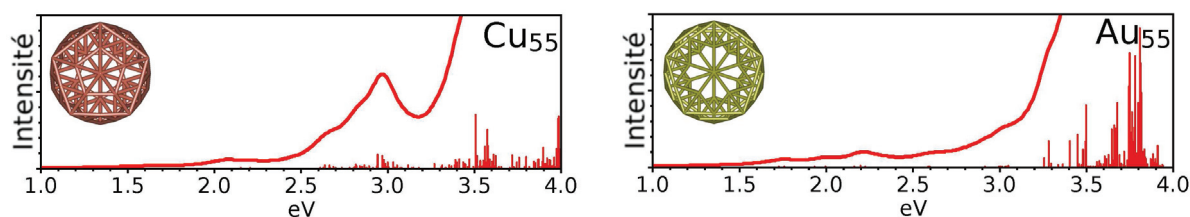
### 4.3.2 $Cu_{55}$ et $Au_{55}$

Nous allons maintenant nous intéresser aux autres métaux nobles, le cuivre et l'or, pour des agrégats icosédriques de 55 atomes, et caractériser les excitations électroniques.

L'optimisation de géométrie et le calcul des spectres des agrégats  $Cu_{55}$  et  $Au_{55}$  ont été effectués avec la fonctionnelle  $\omega B97x$  et la base LanL2dz. Les spectres d'absorption des agrégats  $Cu_{55}$  et  $Au_{55}$  sont donnés dans la figure 4.13, et celui de  $Ag_{55}$  dans la figure 3.2. La réponse optique de ces deux agrégats montre plus de transitions dans le domaine visible que celles trouvées sur l'argent. Cette grande quantité de transition dans cette gamme d'énergie est notamment due aux importants couplages entre les électrons de



valence et les électrons de la bande  $d$  pour l'or et le cuivre.



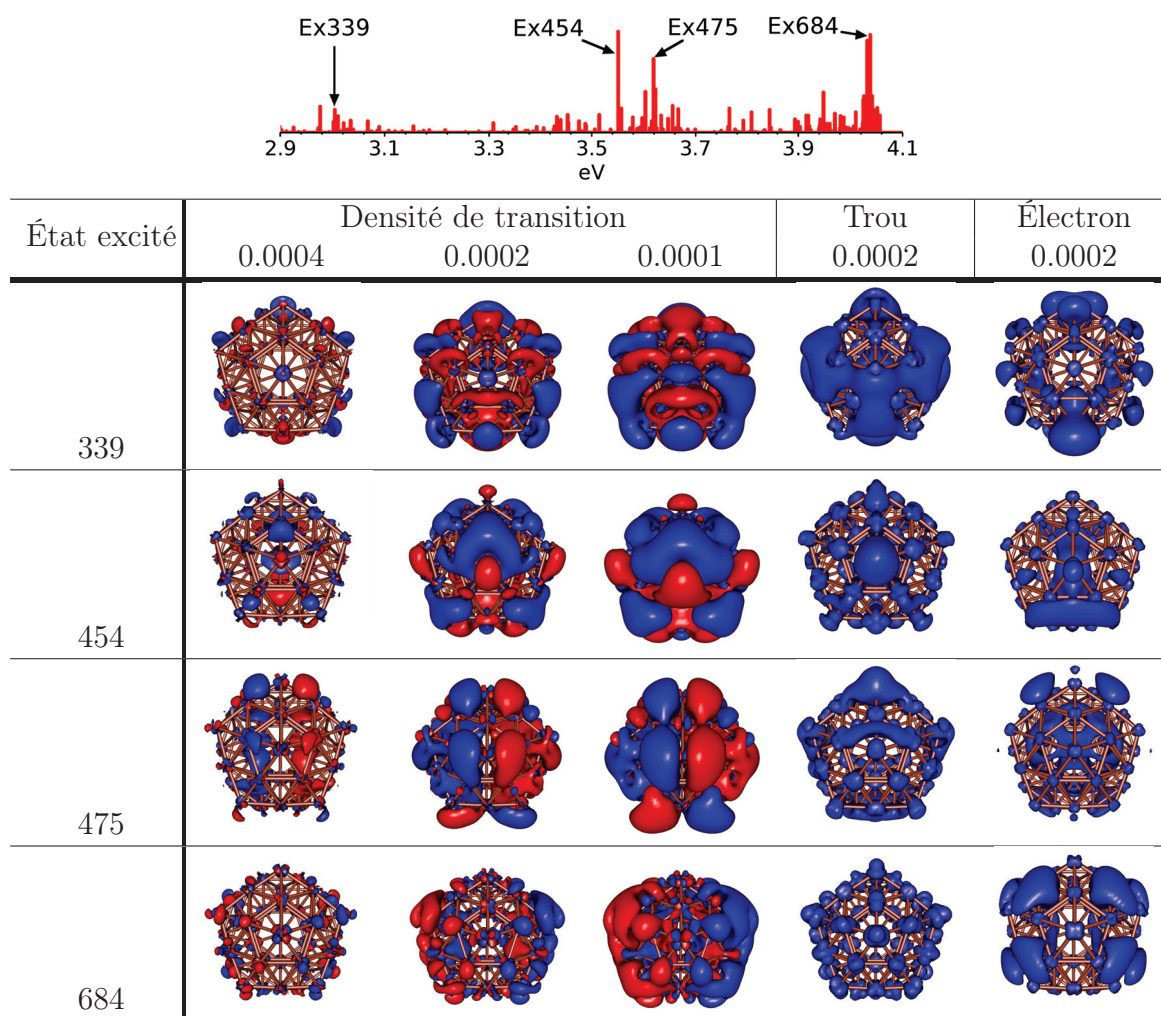
**FIGURE 4.13:** Spectres d'absorption des agrégats Cu<sub>55</sub> et Au<sub>55</sub>. Les structures icosaédriques sont représentées.

Métal	Densité de transition	Trou	Électron	Électron-Trou
Ag				
Cu				
Au				

**FIGURE 4.14:** Densités de transition, trous, électrons et « électrons moins trous » pour les états excités les plus intenses situés vers 4 eV pour les trois métaux nobles (transitions situées à 4.13 eV pour Ag<sub>55</sub>, à 4.04 eV pour Cu<sub>55</sub>, et à 3.81 eV pour Au<sub>55</sub>).

Les représentations de la densité de transition, trou, électron, et « électron moins trou » des excitations les plus intenses situées proches de 4 eV des agrégats Ag<sub>55</sub>, Cu<sub>55</sub> et de Au<sub>55</sub> sont données dans la figure 4.14. Ces transitions se situent respectivement à 4.13, 4.04 et à 3.81 eV pour l'argent, le cuivre et l'or. Pour l'argent, la densité de transition est composée de deux zones de signes opposés situées en surface de part et d'autre de l'agrégat. Le trou et l'électron de l'agrégat d'argent sont délocalisés et principalement disposés à la surface de l'agrégat. La représentation « électron moins trou » montre que lors de cette excitation, le déplacement des charges s'effectue suivant une direction privilégiée. Pour l'argent, les représentations de la figure 4.14 sont en accord avec la

description du phénomène de plasmon. Pour le cuivre, la densité de transition montre une zone positive et une zone négative, situées de part et d'autre de la surface de l'agrégat, ainsi que des lobes positifs et négatifs mélangés à l'intérieur de l'agrégat. Le trou de  $\text{Cu}_{55}$  est globalement localisé sur les atomes, et l'électron est délocalisé en surface. La différence « électron moins trou » n'indique pas que les charges se déplacent suivant une direction privilégiée. En ce qui concerne l'or, la densité de transition fait apparaître un mélange de zones positives et négatives. Pour  $\text{Au}_{55}$ , le trou et l'électron sont globalement centrés sur les atomes, et la différence entre l'électron et le trou n'indique pas que les électrons se déplacent suivant une direction donnée.

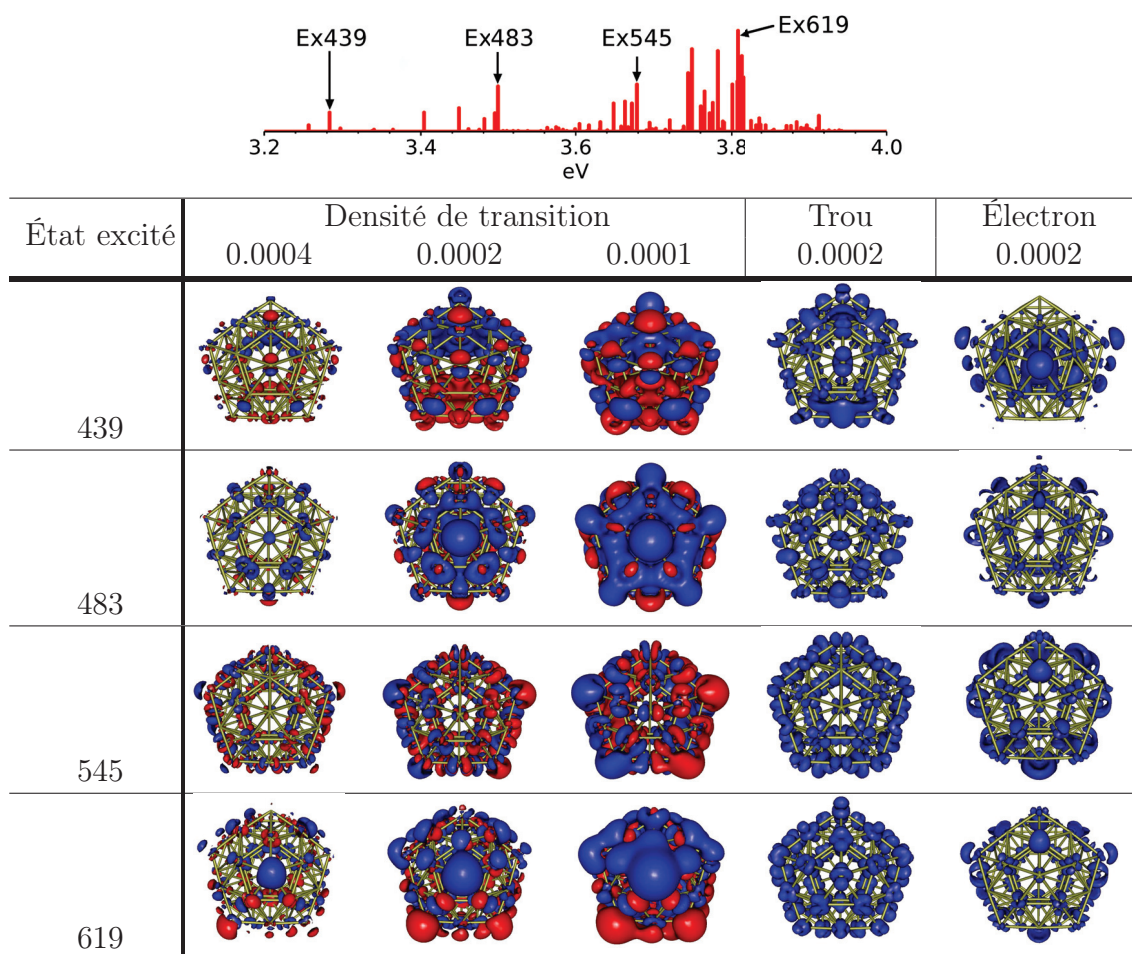


**FIGURE 4.15:** Densités de transition, trous et électrons pour les états excités 339 (3.01 eV), 454 (3.55 eV), 475 (3.62 eV) et 684 (4.04 eV) de l'agrégat  $\text{Cu}_{55}$ . Les états excités étudiés sont indiqués sur le spectre d'absorption situé en haut de la figure.

Les figures 4.15 et 4.16 montrent les densités de transition, trous et électrons pour plusieurs excitations intenses des agrégats  $\text{Cu}_{55}$  et  $\text{Au}_{55}$ . On voit sur la figure 4.15, relative à l'agrégat  $\text{Cu}_{55}$ , qu'aucune des excitations considérées n'a un caractère plasmonique marqué. Les densités de transition ne sont pas composées de zones positives et négatives nettement séparées. Pour les transitions les plus hautes en énergie, situées à 3.62 et à

4.04 eV, les densités de transition font apparaître des zones rouges et bleues de part et d'autre de l'agrégat, mais des lobes de signes opposés sont également présents dans, et à proximité de ces zones. Les représentations des trous montrent que les électrons partent principalement des orbitales de valence pour l'état le plus bas en énergie. Pour les autres transitions, les électrons proviennent surtout des orbitales de la bande  $d$ .

La figure 4.16 montre les densités de transition, trous et électrons de quatre excitations intenses de  $\text{Au}_{55}$ . Pour l'or, les transitions représentées ici sont peu plasmoniques. Comme pour le cas du cuivre, cette figure montre que les électrons de la bande  $d$  contribuent de manière significative à ces transitions.



**FIGURE 4.16:** Densités de transition, trous et électrons pour les états excités 439 (3.28 eV), 483 (3.50 eV), 545 (3.67 eV) et 619 (3.81 eV) de l'agrégat  $\text{Au}_{55}$ . Les états excités étudiés sont indiqués sur le spectre d'absorption situé en haut de la figure.

Pour les excitations étudiées sur le cuivre et sur l'or, respectivement illustrées dans les figures 4.16 et 4.15, les valeurs de  $E_{plasmon}$  sont entre 30 et 100 fois plus faibles que la valeur maximale trouvée sur  $\text{Ag}_{55}$ , ce qui indique qu'elles sont nettement moins plasmoniques. Pour la taille 55, les excitations électroniques des agrégats de cuivre et d'or ne sont pas plasmoniques.

Pour conclure ce chapitre, rappelons qu'en TDDFT, les excitations plasmoniques se distinguent des excitations individuelles par le fait qu'elles dépendent fortement du couplage entre les différentes mono-excitation impliquées dans une transition. Nous avons montré que les excitations composant la bande d'absorption principale des agrégats  $\text{Ag}_n$ , avec  $n$  compris entre 20 et 147, ont un caractère plasmonique marqué et que ces excitations correspondent à des oscillations d'électrons de valence le long d'une direction donnée. Nous avons également vu que rajouter une surface à un système permet l'apparition de nouveaux modes plasmoniques, et montré que, contrairement à l'argent, des agrégats composés de 55 atomes de cuivre et d'or n'ont pas de réponse plasmonique.



## 4.4 Références

- [1] S. Bernadotte, F. Evers, and C. R. Jacob. Plasmons in molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(4) :1863–1878, 2013.
- [2] R. Zhang, L. Bursi, J. D. Cox, Y. Cui, C. M. Krauter, A. Alabastri, A. Manjavacas, A. Calzolari, S. Corni, E. Molinari, E. A. Carter, F. J. García de Abajo, H. Zhang, and P. Nordlander. How to identify plasmons from the optical response of nanostructures. *ACS Nano*, 11(7) :7321–7335, 2017.
- [3] T. P. Rossi, M. Kuisma, M. J. Puska, R. M. Nieminen, and P. Erhart. Kohn–Sham decomposition in real-time time-dependent density-functional theory : an efficient tool for analyzing plasmonic excitations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(10) :4779–4790, 2017.
- [4] E. B. Guidez and C. M. Aikens. Quantum mechanical origin of the plasmon : from molecular systems to nanoparticles. *Nanoscale*, 6(20) :11512–11527, 2014.
- [5] C. M. Krauter, S. Bernadotte, C. R. Jacob, M. Pernpointner, and A. Dreuw. Identification of plasmons in molecules with scaled ab-initio approaches. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(43) :24564–24573, 2015.
- [6] L. Bursi, A. Calzolari, S. Corni, and E. Molinari. Quantifying the plasmonic character of optical excitations in nanostructures. *ACS Photonics*, 3(4) :520–525, 2016.
- [7] S. Malola, L. Lehtovaara, J. Enkovaara, and H. Häkkinen. Birth of the localized surface plasmon resonance in monolayer-protected gold nanoclusters. *ACS Nano*, 7(11) :10263–10270, 2013.
- [8] Y. He and T. Zeng. First-principles study and model of dielectric functions of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(42) :18023–18030, 2010.
- [9] F. Rabilloud. Description of plasmon-like band in silver clusters : The importance of the long-range hartree-fock exchange in time-dependent density-functional theory simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 141(14) :144302, 2014.
- [10] A. Dreuw and M. Head-Gordon. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chemical Reviews*, 105(11) :4009–4037, 2005.
- [11] T. Lu and F. Chen. Multiwfn : a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5) :580–592, 2012.
- [12] K. Baishya, J. C. Idrobo, S. Ögüt, M. Yang, K. Jackson, and J. Jellinek. Optical absorption spectra of intermediate-size silver clusters from first principles. *Physical Review B*, 78(7) :075439–075448, 2008.
- [13] M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, and D. J. Tozer. Excitation energies in density functional theory : an evaluation and a diagnostic test. *The Journal of Chemical Physics*, 128(4) :044118, 2008.

- 
- [14] E. B. Guidez and C. M. Aikens. Theoretical analysis of the optical excitation spectra of silver and gold nanowires. *Nanoscale*, 4(14) :4190–4198, 2012.
- [15] F. Ding, E. B. Guidez, C. M. Aikens, and X. Li. Quantum coherent plasmon in silver nanowires : A real-time tddft study. *The Journal of Chemical Physics*, 140(24) :244705, 2014.
- [16] B. Anak, M. Bencharif, and F. Rabilloud. Time-dependent density functional study of uv-visible absorption spectra of small noble metal clusters ( $\text{Cu}_n$ ,  $\text{Ag}_n$ ,  $\text{Au}_n$ ,  $n = 2-9, 20$ ). *RSC Advances*, 4(25) :13001–13011, 2014.
- [17] H. Xiang, X. Zhang, D. Neuhauser, and G. Lu. Size-dependent plasmonic resonances from large-scale quantum simulations. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(7) :1163–1169, 2014.
- [18] A. J. Bennett. Influence of the electron charge distribution on surface-plasmon dispersion. *Physical Review B*, 1(1) :203–207, 1970.
- [19] A. Genç, J. Patarroyo, J. Sancho-Parramon, N. G. Bastús, V. Puntès, and J. Arbiol. Hollow metal nanostructures for enhanced plasmonics : synthesis, local plasmonic properties and applications. *Nanophotonics*, 6(1) :193–213, 2017.
- [20] H-C. Weissker, R. L. Whetten, and X. Lopez-Lozano. Optical response of quantum-sized Ag and Au clusters - cage vs. compact structures and the remarkable insensitivity to compression. *Physical Chemistry Chememical Physics*, 16(24) :12495–12502, 2014.
- [21] P. Koval, F. Marchesin, D. Foerster, and D. Sanchez-Portal. Optical response of silver clusters and their hollow shells from linear-response tddft. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(21) :214001–214022, 2016.



## Agrégats d'argent dans des matrices de gaz rare

Nous avons signalé, au chapitre 1 de ce manuscrit, que les mesures expérimentales des propriétés optiques d'agrégats métalliques sont généralement réalisées sur des agrégats en solution, recouverts de molécules stabilisantes, ou piégés dans des matrices solides d'oxyde ou de gaz rare. Le piégeage permet d'obtenir une plus grande concentration d'agrégats, et donc d'obtenir un meilleur signal. Cependant, les propriétés optiques dépendent de l'environnement des agrégats. Une connaissance des effets induits par cet environnement sur la réponse optique des agrégats est nécessaire pour remonter aux propriétés intrinsèques de ces systèmes à partir des données expérimentales.

Un certain nombre de mesures de spectres d'absorption ont été réalisées sur des agrégats piégés dans des matrices de gaz rare solides à basse température (5-10 K)[1, 2, 3]. Bien que les atomes de gaz rare soient globalement inertes, leurs effets sur la réponse optique des agrégats ne sont pas négligeables. Des mesures réalisées dans des matrices d'argon, de krypton et de xénon[4, 5] sur des agrégats composés de 7, 11, 15 et 21 atomes d'argent ont montré que les spectres ont le même aspect, quel que soit le gaz utilisé, avec un décalage en énergie qui ne dépend pas de la taille de l'agrégat. Ces références rapportent un décalage de 0.22 eV vers le rouge quand on passe de l'argon au xénon, et de 0.13 eV quand on passe du krypton au xénon.

La présence de la matrice affecte les agrégats et leur réponse optique. Lors du dépôt, les agrégats peuvent se casser ou se déformer au contact de la matrice, en pratique ces phénomènes sont limités en travaillant à basse énergie de dépôt et à basse température. De plus, la répartition des atomes de la matrice autour des systèmes métalliques n'étant pas identique, chaque agrégat a un environnement spécifique; on parle alors d'isomères de site[6]. Les mesures réalisées sur des échantillons contenant des isomères de site donnent des pics élargis par rapport à celui d'une particule unique. Mais les effets les plus importants sont les effets diélectriques[7] et les effets de confinement[8] qui induisent des comportements opposés. Les atomes entourant l'agrégat confinent les électrons de l'agrégat dans un espace plus restreint que celui qu'ils occupent librement en phase gazeuse. Le confinement des électrons décale les transitions vers les hautes énergies. La

permissivité diélectrique de l'environnement décale au contraire la réponse optique vers les basses énergies et ce décalage augmente lorsque la constante diélectrique augmente. Comprendre et prédire l'influence des différents effets avec précision est primordial pour pouvoir remonter aux propriétés optiques des agrégats.

Ce chapitre sera consacré à l'étude et à la présentation d'une méthode permettant de prendre en compte l'effet d'une matrice de gaz rare sur la réponse optique d'agrégats d'argent. Nous commencerons par décrire la méthodologie que nous avons élaborée, puis nous présenterons des résultats obtenus sur  $\text{Ag}_{20}$  dans différentes matrices. Nous montrerons enfin que cette méthodologie est valable pour des agrégats d'argent composés de 8 à 92 atomes. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe expérimentale de W. Harbich de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne et a fait l'objet d'une publication[9].

## 5.1 Méthodologie

Nous avons optimisé des structures d'agrégats d'argent entourés d'atomes de gaz rare traités explicitement ( $\text{Ag}_n\text{GR}_m$ , avec  $\text{GR} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$  ou  $\text{Xe}$ ), avec la fonctionnelle  $\omega\text{B97x-D}$ [10]. Cette fonctionnelle est issue de  $\omega\text{B97x}$  avec une quantité d'échange Hartree-Fock légèrement différente, et avec un terme empirique décrivant la dispersion. La fonctionnelle  $\omega\text{B97x-D}$  possède respectivement 22% et 100% d'échange Hartree-Fock à courte et longue distance. Les spectres ont quant à eux été calculés avec la fonctionnelle  $\omega\text{B97x}$ . Pour décrire les atomes de gaz rare, nous avons utilisé la base 6-311G++ pour le néon et l'argon. Pour le krypton et le xénon, nous avons utilisé le pseudo-potential relativiste LanL2Dz et la base associée en ajoutant des fonctions  $s$  et  $p$  diffuses, avec des coefficients de 0.06 et 0.07 pour Kr et 0.04 pour Xe.

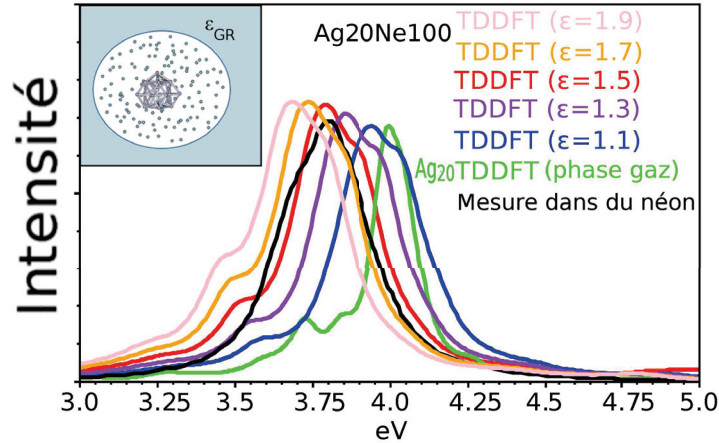
Afin de reproduire correctement les effets diélectriques<sup>1</sup>, nous avons placé les agrégats  $\text{Ag}_n\text{GR}_m$  dans une cavité entourée d'un milieu continu polarisable décrit par le modèle PCM (Polarisable Continuum Model)[11, 12]. Le modèle PCM vise à reproduire les effets de l'environnement caractérisé par une constante diélectrique qui en fixe la polarisabilité. Nous avons pris, pour le néon, l'argon, le krypton et le xénon, les valeurs  $\epsilon_{\text{Ne}} = 1.50$ ,  $\epsilon_{\text{Ar}} = 1.70$ ,  $\epsilon_{\text{Kr}} = 1.90$ , et  $\epsilon_{\text{Xe}} = 2.22$ . Ces valeurs proviennent de la référence[13], et sont très proches d'autres valeurs mentionnées dans la littérature[4, 14, 15, 16].

La valeur de la constante diélectrique, qui détermine la polarisabilité du milieu environnant, est un paramètre important. La figure 5.1 montre le spectre d'absorption

---

1. Rappelons que dans le modèle provenant de l'électromagnétisme classique, la fréquence  $\omega_s$  à laquelle se produit le phénomène de plasmon de surface localisé est donnée, dans le cadre de l'approximation quasi-statique, par la relation (1.26)  $\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\epsilon_m}}$ , où  $\omega_p$  est la fréquence plasma des électrons libres, et  $\epsilon_m$  la constante diélectrique du milieu extérieur. Cette formule indique que la résonance plasmon se décale vers les basses énergies (vers le rouge) si la constante diélectrique du milieu augmente. Le décalage en énergie de la fréquence plasmon causée par la permittivité diélectrique du milieu contenant l'agrégat est appelé effet diélectrique[7].

de  $\text{Ag}_{20}$  mesuré expérimentalement dans une matrice de néon à basse température[3], le spectre de  $\text{Ag}_{20}$  calculé en phase gazeuse, et les spectres de  $\text{Ag}_{20}\text{Ne}_{100}$  dans un milieu polarisable calculés avec différentes constantes diélectriques. Les bandes calculées avec des constantes diélectriques égales à 1.1, 1.3, 1.5, 1.7, et 1.9 sont respectivement centrées à 3.97, 3.86, 3.80, 3.75 et 3.69 eV. La valeur expérimentale du centre de la résonance plasmon, mesurée à 3.83 eV, est bien reproduite avec une constante diélectrique du milieu extérieur de 1.5.



**FIGURE 5.1:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_{20}$  en phase gazeuse (en vert) et de  $\text{Ag}_{20}\text{Ne}_{100}$  dans un milieu de constante diélectrique  $\epsilon$ , et spectre expérimental mesuré dans du néon[3] (en noir). Encadré : représentation de  $\text{Ag}_{20}\text{Ne}_{100}$  dans une cavité entourée d'un milieu continu.

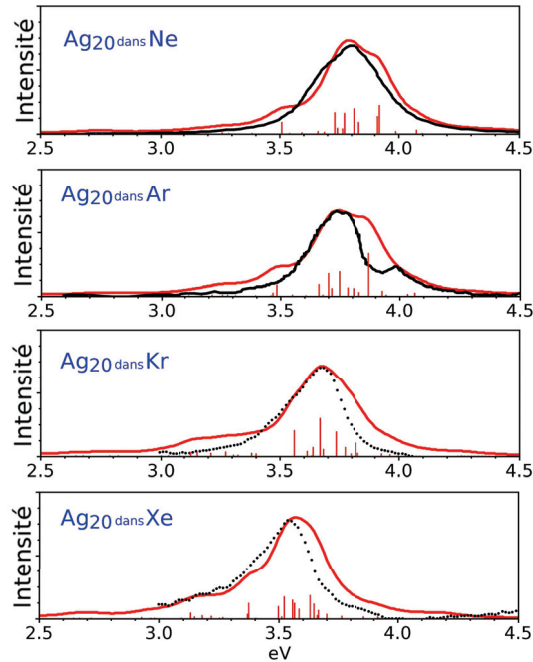
Certaines mesures de spectres d'absorption sont réalisées sur des agrégats situés dans des gouttelettes d'hélium et d'argon[14, 17, 18, 19]. Des spectres obtenus sur des systèmes  $\text{Ag}_8\text{GR}_m$ , avec  $\text{GR}=\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$  et  $\text{Xe}$ , contenus dans des gouttelettes de néon montrent que la position des pics dépend de la nature et du nombre d'atomes de gaz rare[14]. Pour ce type de systèmes, les effets diélectriques sont moins importants comparés à ce que l'on obtient avec des matrices solides de gaz rare, en accord avec le fait que les valeurs des constantes diélectriques mesurées sont plus faibles pour des gouttelettes que pour des matrices. Les valeurs des constantes diélectriques des différents gaz que nous avons proposées ne doivent pas être utilisées pour reproduire les spectres mesurés dans des gouttelettes.

## 5.2 Résultats

### 5.2.1 Agrégat $\text{Ag}_{20}$ dans Ne, Ar, Kr, Xe

Les spectres d'absorption de  $\text{Ag}_{20}$  calculés dans des matrices de néon, argon, krypton et xénon (atomes de gaz rare explicite autour de l'agrégat placés dans un milieu continu polarisable) sont donnés dans la figure 5.2. Cette figure contient également les spectres expérimentaux de  $\text{Ag}_{20}$  dans des matrices de néon et d'argon[3, 5]. À notre connaissance,

les spectres de  $\text{Ag}_{20}$  dans des matrices de krypton et de xénon ne sont pas disponibles dans la littérature. Pour ces deux gaz, les calculs sont comparés à des données expérimentales obtenues sur l'agrégat  $\text{Ag}_{21}$ [4]. Des mesures réalisées dans de l'argon[4] montrent que les réponses optiques des agrégats  $\text{Ag}_{20}$  et  $\text{Ag}_{21}$  sont très proches. Nous pouvons supposer que les spectres expérimentaux de  $\text{Ag}_{20}$  et de  $\text{Ag}_{21}$  sont proches lorsque les mesures sont réalisées sur des agrégats dans des matrices de krypton et de xénon. La figure 5.2 montre que nos calculs reproduisent très bien les données expérimentales. Les mesures réalisées sur  $\text{Ag}_{20}$  dans du néon montrent un plasmon centré à 3.83 eV, et nos calculs le prédisent à 3.80 eV. L'accord entre calculs et mesures est bon concernant la position de la résonance plasmon dans l'argon, située à 3.76 eV, cependant le spectre expérimental affiche un pic à 3.92 eV qui n'est pas reproduit par nos calculs. Pour  $\text{Ag}_{20}$  dans du krypton et du xénon, la bande d'absorption principale est causée par des transitions situées entre 3.30 et 3.80 eV. Ces spectres ont une bande d'absorption principale légèrement plus large que celle mesurée sur  $\text{Ag}_{21}$ , mais l'accord entre les données théoriques et expérimentales reste bon.

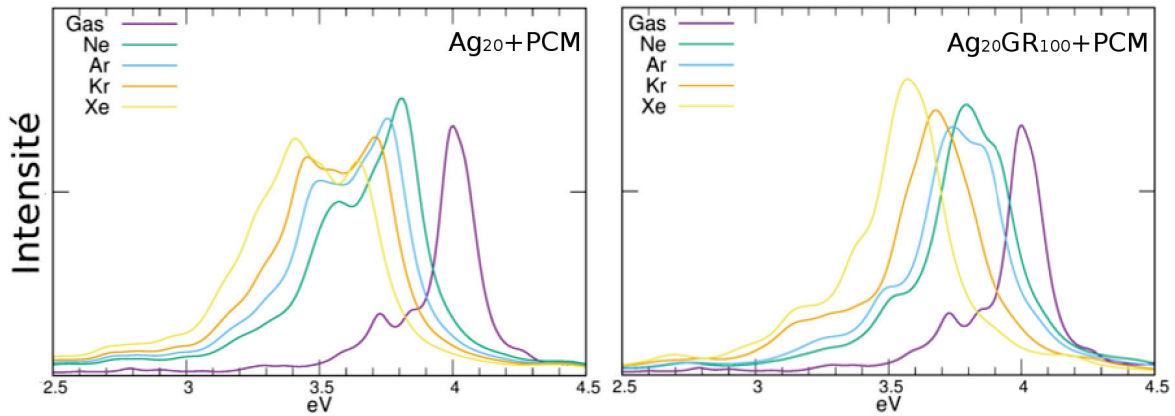


**FIGURE 5.2:** Spectres d'absorption TDDFT (en rouge) de  $\text{Ag}_{20}$  dans des matrices de Ne, Ar, Kr et Xe comparés au spectre expérimental de  $\text{Ag}_{20}$  mesuré dans des matrices de néon et d'argon[3, 5] (en noir), et de  $\text{Ag}_{21}$  mesuré dans du krypton et du xénon[4] (en pointillés).

Le centre du plasmon, calculé à 3.97 eV en phase gazeuse, est respectivement calculé à 3.80, 3.76, 3.66 et 3.56 eV pour le néon, l'argon, le krypton et le xénon. Suivant le gaz considéré, nos calculs prédisent des décalages vers le rouge de 0.20 eV (Ar  $\rightarrow$  Xe), de 0.10 eV (Ar  $\rightarrow$  Kr), et de 0.10 eV (Kr  $\rightarrow$  Xe). Ces valeurs sont en accord avec des décalages déterminés expérimentalement, évalués à 0.22 eV (Ar  $\rightarrow$  Xe), 0.09 eV (Ar  $\rightarrow$  Kr), et 0.13 eV (Kr  $\rightarrow$  Xe)[4]. Ce bon accord avec les données expérimentales valide notre méthodologie.

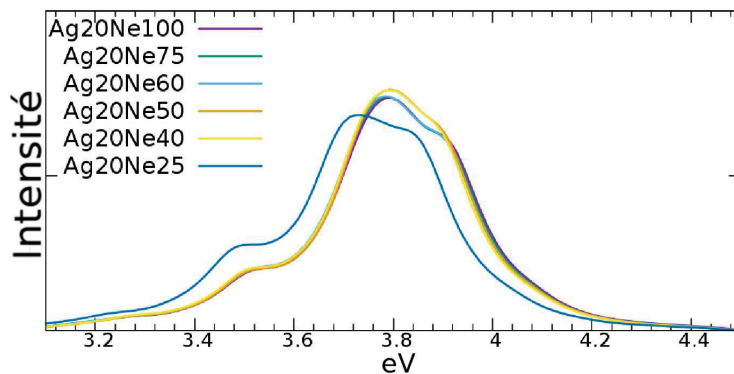
La présence d'atomes de gaz rare traités explicitement est nécessaire pour reproduire





**FIGURE 5.3:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_{20}$  dans du Ne, Ar, Kr et Xe. À droite : spectres de  $\text{Ag}_{20}\text{GR}_{100}$  dans un milieu continu polarisable. À gauche : spectres de  $\text{Ag}_{20}$  dans un milieu continu polarisable. Les spectres obtenus sans considérer explicitement les atomes de gaz rare ont des pics relativement intenses situés à environ 0.30 eV plus bas en énergie que le pic principal. Ces pics intenses à basse énergie ne sont pas visibles dans les données expérimentales, comme en témoigne la figure 5.2.

correctement les données expérimentales. La figure 5.3 montre des spectres de  $\text{Ag}_{20}$  et de  $\text{Ag}_{20}\text{GR}_{100}$ , avec  $\text{GR}=\text{Ne, Ar, Kr, Xe}$ , dans un milieu continu polarisable. Lorsqu'aucun atome de gaz rare n'est considéré explicitement et que le métal est placé directement en contact avec le milieu continu, la résonance plasmon devient large et asymétrique. Les atomes de gaz rare placés entre la cavité et l'agrégat permettent de retrouver une résonance globalement symétrique et amoindrissent les effets inattendus causés par le contact entre l'agrégat et la cavité.



**FIGURE 5.4:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_{20}$  entouré de 25, 40, 50, 60, 75 et 100 atomes de néon et placé dans un milieu continu polarisable avec  $\epsilon_{\text{Ne}} = 1.50$ . Le spectre ne change pratiquement plus dès qu'une couche d'atomes de néon (environ 40 atomes) est placée entre l'agrégat et le milieu continu polarisable.

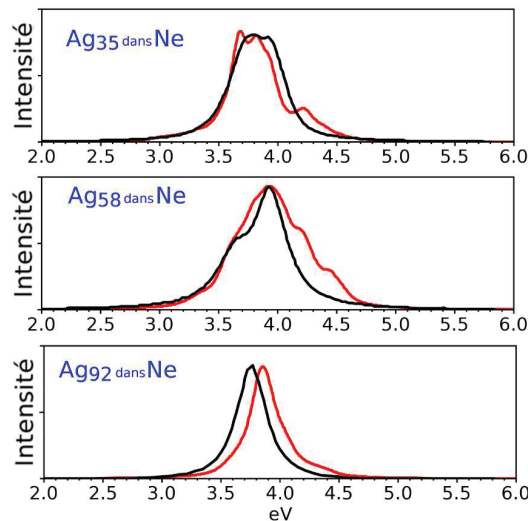
La figure 5.4 montre les spectres de  $\text{Ag}_{20}$ , entouré d'un certain nombre d'atomes de néon, et placé dans un milieu continu polarisable avec  $\epsilon_{\text{Ne}} = 1.50$ . Cette figure permet d'attester qu'à partir de 40 atomes de néon autour de l'agrégat (soit une couche complète d'atomes de gaz rare) le spectre obtenu est presque identique à celui calculé en considérant



100 atomes (soit 2 ou 3 couches). Il est nécessaire de mettre au moins une couche complète d'atomes de gaz rare entre les atomes d'argent et le milieu continu polarisable afin de reproduire correctement les effets d'une matrice de gaz rare sur le spectre. Cette figure montre également que les isomères de site ont des réponses optique très proche. La faible variabilité des spectres obtenu en considérant différents systèmes possédant plus d'une couche complète de néon autour des agrégats d'argent montre que la position exacte des atomes de gaz rare par rapport aux atomes d'argent a peu d'influence sur la réponse optique.

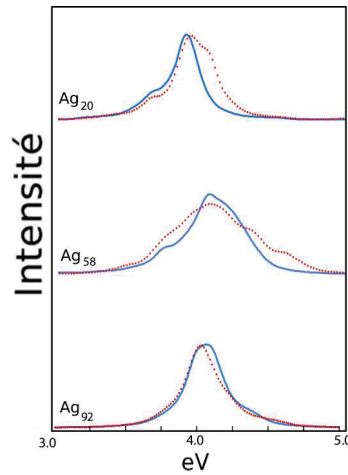
### 5.2.2 Agrégats $Ag_n$ dans du néon

La figure 5.5 compare nos calculs TDDFT aux spectres d'absorption expérimentaux des agrégats  $Ag_n$ , avec  $n=35, 58$  et  $92$ . Les spectres expérimentaux proviennent de mesures réalisées sur des agrégats dans des matrices de néon[3]. Les spectres ont été calculés en considérant des systèmes  $Ag_nGR_{100}$  dans des cavités PCM avec  $\epsilon_{Ne} = 1.5$ . Les spectres calculés sont en excellent accord avec les données expérimentales. Les plasmons sont respectivement centrés à 3.79, 3.95 et 3.85 eV pour  $Ag_{35}$ ,  $Ag_{58}$  et  $Ag_{92}$ , en bon accord avec les valeurs expérimentales de 3.84, 3.93, et 3.80 eV. Pour  $Ag_{35}$ , la bande d'absorption principale est relativement large, avec deux pics importants calculés à 3.68 et 3.82 eV. Ces deux pics permettent de bien reproduire la position et l'aspect global du spectre mesuré, cependant, les calculs prédisent également une transition intense à 3.93 eV et un pic isolé à 4.22 eV qui ne sont pas visibles dans les données expérimentales. L'absorption de  $Ag_{58}$  est causée par de nombreuses transitions réparties entre 3.50 et 4.50 eV. Le spectre calculé est en bon accord avec les données expérimentales qui montrent un plasmon centré à 3.94 eV avec un épaulement à 3.64 eV. Nos calculs prédisent deux autres épaulements, à plus haute énergie que la bande plasmon, qui n'ont pas été mesurés. Pour  $Ag_{92}$ , la résonance plasmon est décrite correctement mais la réponse optique calculée est décalée de 0.05 eV vers le bleu.



**FIGURE 5.5:** Spectre d'absorption de  $Ag_n$  avec  $n=35, 58$  et  $92$ . En rouge, calculs dans une matrice de néon. En noir, spectres expérimentaux mesurés dans une matrice de néon[3].

Dans le chapitre 3, lorsque nous avons comparé les spectres d'agrégats d'argent composés de 20 à 92 atomes calculés en phase gazeuse aux mesures expérimentales obtenues dans du néon, nous avons indiqué que les spectres expérimentaux présentés étaient décalés de 0.17 eV vers le bleu pour corriger les effets de la matrice. Les spectres de la figure 5.6 permettent de justifier ce décalage. Sur cette figure, les spectres de  $Ag_n$  avec  $n=20, 58$  et  $92$  calculés en phase gazeuse sont comparés à des spectres calculés dans des matrices de néon, puis décalés de 0.17 eV vers le bleu. L'accord entre les spectres obtenus de ces deux manières est très bon. Pour des agrégats composés de 20 à 92 atomes d'argent, imposer un décalage uniforme de la réponse optique permet de retrouver les spectres obtenus en phase gazeuse.



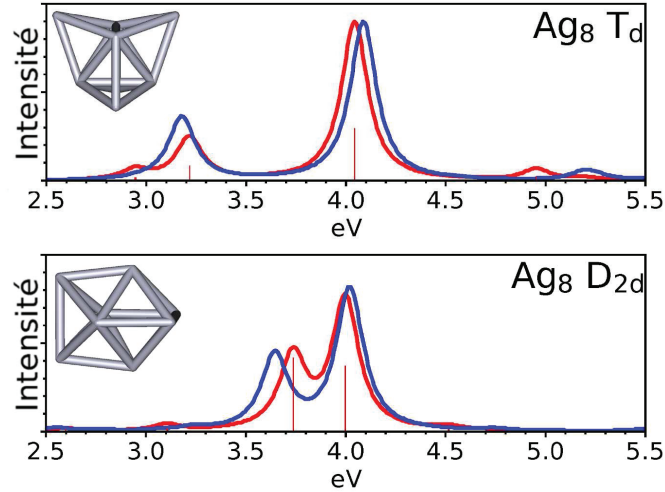
**FIGURE 5.6:** Spectres d'absorption de  $Ag_n$  avec  $n=20, 58$  et  $92$ . Les spectres en bleu correspondent à des calculs TDDFT en phase gazeuse. Les spectres en pointillés rouges ont été obtenus en décalant de 0.17 eV vers les hautes énergies les réponses d'agrégats calculées dans une matrice de néon.

### 5.2.3 Petits agrégats

Nous allons voir que pour de petits agrégats (moins de 20 atomes) la matrice n'induit pas un décalage uniforme de la réponse optique. Nous allons considérer ici l'agrégat  $Ag_8$  qui est connu pour avoir deux structures géométriques, de symétrie  $T_d$  et  $D_{2d}$ , bien plus stables que les autres isomères, avec un ordre énergétique qui dépend de la fonctionnelle utilisée[2, 20].

Les spectres d'absorption de  $Ag_8$  à la géométrie  $T_d$  et  $D_{2d}$  calculés en phase gazeuse et dans des matrices de néon (agrégats d'argent entouré de 50 atomes de néon et placés dans un milieu continu polarisable) sont donnés dans la figure 5.7. En phase gazeuse, la réponse optique de  $Ag_8$  à la symétrie  $T_d$  est dominée par deux pics, causés par des transitions triplement dégénérées, situées à 3.22 et 4.05 eV. Dans une matrice de néon, les transitions principales sont calculées à 3.18 et 4.08 eV. La matrice de néon décale le pic principal de  $Ag_8$  à la symétrie  $T_d$  de 0.03 eV vers le bleu par rapport aux calculs en phase

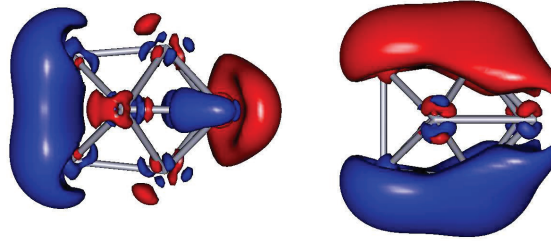
gazeuse, les effets de confinement surpassent les effets diélectriques. Le spectre calculé en phase gazeuse de  $\text{Ag}_8$  à la symétrie  $D_{2d}$  fait apparaître trois transitions intenses. L'une est située à 3.74 eV et deux sont dégénérées et situées à 4.00 eV. Dans une matrice de néon, les pics principaux se retrouvent centrés à 3.64 et 4.02 eV.



**FIGURE 5.7:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_8$  à la géométrie  $T_d$  et  $D_{2d}$ , calculés en phase gazeuse (en rouge), et dans des matrices de néon (en bleu).

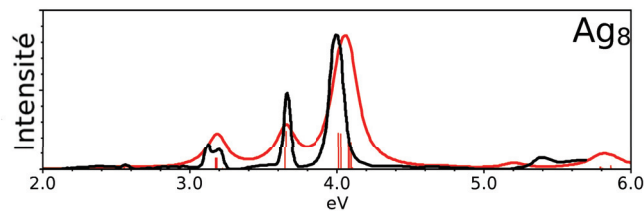
La matrice de néon n'induit pas le même décalage en énergie sur les différentes transitions. Ces décalages différents peuvent être expliqués à partir de la structure géométrique des agrégats. À la symétrie  $D_{2d}$ , le côté le plus long de  $\text{Ag}_8$  mesure environ 4.5 Å. Les deux autres côtés sont égaux, et ont une longueur de 3.7 Å environ. Comme en témoigne la figure 5.8, les oscillations de charges correspondant à la transition située à 3.74 eV se font suivant l'axe le plus long de l'agrégat, et celles à 4.00 eV suivant les axes secondaires. Les oscillations de charges suivant les axes courts sont plus impactées que les autres par la présence d'atomes de gaz rare autour des atomes d'argent. Cela peut être compris en modélisant cet agrégat par une boîte de potentiel avec un côté long de 4.5 Å et deux autres côtés de 3.7 Å. Le confinement induit par la présence de néon a un effet plus important sur les déplacements de charges suivant les axes courts. Par conséquent les effets de confinement permettent de compenser les effets diélectriques et la matrice de néon décale le pic situé en phase gazeuse à 4.00 eV vers le bleu. Pour le pic situé à 3.74 eV en phase gazeuse, le confinement ne compense pas complètement les effets diélectriques et la matrice de néon décale ce pic vers le rouge.

La figure 5.9 compare le spectre expérimental de l'agrégat  $\text{Ag}_8$  mesuré dans une matrice de néon[2] à des calculs TDDFT d'agrégats dans du néon. Le spectre théorique sur cette figure est la superposition des deux calculs, réalisés sur les isomères de symétrie  $T_d$  et  $D_{2d}$  de  $\text{Ag}_8$  dans du néon. Le spectre expérimental de  $\text{Ag}_8$  est composé de trois pics importants, situés à 3.16, 3.65 et 4.00 eV. La figure 5.7 montre que le pic mesuré vers 3.16 eV est dû à l'isomère de symétrie  $T_d$  et que celui mesuré à 3.65 eV est causé par l'isomère de symétrie  $D_{2d}$ . Ces figures montrent également que ces deux géométries contribuent au pic principal mesuré à 4.00 eV. Nos calculs reproduisent bien le spectre



**FIGURE 5.8:** Densités de transition de l'état excité situé à 3.74 eV (à gauche), et d'un état situé à 4.00 eV (à droite) de  $\text{Ag}_8$  à la symétrie  $D_{2d}$  en phase gazeuse, tracées avec une isovaleur de 0.001. Pour l'excitation la plus basse en énergie, les charges oscillent selon l'axe le plus long de l'agrégat. Pour l'excitation à plus haute énergie, les charges oscillent le long d'un axe secondaire.

expérimental, cependant, dans la figure 5.9, le pic principal est plus haut en énergie que sur les données expérimentales, et celui situé à 3.65 eV est moins intense que celui qui a été mesuré. L'accord avec l'expérience serait meilleur en pondérant le spectre de la structure  $D_{2d}$  par un coefficient plus important que le spectre relatif à la structure  $T_d$ . Cela suggère que l'isomère le plus abondant est celui qui possède la symétrie  $D_{2d}$ . Nos calculs nous donnent un résultat contraire, et placent l'isomère de symétrie  $T_d$  plus bas en énergie que la structure  $D_{2d}$ .



**FIGURE 5.9:** En rouge : superposition des spectres d'absorption de  $\text{Ag}_8$  à la symétrie  $T_d$  et de  $\text{Ag}_8$  à la symétrie  $D_{2d}$  dans du néon. En noir : spectre d'absorption de  $\text{Ag}_8$  mesuré dans une matrice de néon[2].

Dans ce chapitre, nous avons proposé une méthode permettant de reproduire les effets causés par des matrices de gaz rare solides sur la réponse optique d'agrégats d'argent. Nous avons modélisé ces matrices en entourant les agrégats métalliques d'atomes de gaz rare traités explicitement puis en plaçant ces systèmes dans des cavités entourées d'un milieu continu polarisable (PCM). Pour les agrégats contenant entre 20 et 92 atomes d'argent, la matrice induit un décalage uniforme des réponses optiques vers les basses énergies. Pour les petits agrégats, comme  $\text{Ag}_8$ , chaque transition subit un décalage différent, et le confinement des électrons a un effet important, si bien que la bande d'absorption principale mesurée dans des matrices de néon est située à plus haute énergie que celle calculée en phase gazeuse. L'approche que nous proposons fonctionne très bien, et permet de reproduire les spectres expérimentaux d'agrégats d'argent composés de 8 à 92 atomes dans des matrices de néon, d'argon, de krypton et de xénon avec une grande précision.

## 5.3 Références

- [1] K. P. Charlé, W. Schulze, and B. Winter. The size dependent shift of the surface plasmon absorption band of small spherical metal particles. *Zeitschrift für Physik D*, 12(1) :471–475, 1989.
- [2] S. Lecoultre, A. Rydlo, J. Buttet, C. Félix, S. Gilb, and W. Harbich. Ultraviolet-visible absorption of small silver clusters in neon :  $\text{Ag}_n$  ( $n = 1-9$ ). *The Journal of Chemical Physics*, 134(18) :184504, 2011.
- [3] C. Yu, R. Schira, H. Brune, W. Harbich, B. von Issendorff, and F. Rabilloud. Optical properties of size selected neutral Ag clusters : electronic shell structures and the surface plasmon resonance. *Nanoscale*, 10(44) :20821–20827, 2018.
- [4] S. Fedrigo, W. Harbich, and J. Buttet. Collective dipole oscillations in small silver clusters embedded in rare-gas matrices. *Physical Review B*, 47(16) :10706–10715, 1993.
- [5] W. Harbich, S. Fedrigo, and J. Buttet. The optical absorption spectra of small silver clusters ( $n=8-39$ ) embedded in rare gas matrices. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 26(1) :138–140, 1993.
- [6] B. Gervais, E. Giglio, E. Jacquet, A. Ipatov, P.-G. Reinhard, and E. Suraud. Simple dft model of clusters embedded in rare gas matrix : Trapping sites and spectroscopic properties of Na embedded in Ar. *The Journal of Chemical Physics*, 121(17) :8466–8480, 2004.
- [7] A. Rubio and L. Serra. Dielectric screening effects on the photoabsorption cross section of embedded metallic clusters. *Physical Review B*, 48 :18222–18229, 1993.
- [8] B. Gervais, E. Giglio, E. Jacquet, A. Ipatov, P.-G. Reinhard, F. Fehrer, and E. Suraud. Spectroscopic properties of na clusters embedded in a rare-gas matrix. *Physical Review A*, 71 :015201, 2005.
- [9] R. Schira and F. Rabilloud. Effects of rare-gas matrices on the optical response of silver nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry C*.
- [10] J.-D. Chai and M. Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 :6615–6620, 2008.
- [11] S. Miertus, E. Scrocco, and J. Tomasi. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. a direct utilizaion of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55(1) :117 – 129, 1981.
- [12] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8) :2999–3094, 2005.
- [13] M. Vollmer. U. Kreibig. *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.

- 
- [14] T. Diederich, J. Tiggesbäumker, and K-H. Meiwes-Broer. Spectroscopy on rare gas-doped silver clusters in helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 116(8) :3263–3269, 2002.
- [15] L. Jensen, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. Size-dependence of the enhanced raman scattering of pyridine adsorbed on  $\text{Ag}_n$  ( $n = 2-8, 20$ ) clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(12) :4756–4764, 2007.
- [16] F. Xuan and C. Guet. Medium-induced change of the optical response of metal clusters in rare-gas matrices. *Physical Review A*, 96 :043404, 2017.
- [17] F. Federmann, K. Hoffmann, N. Quaas, and J.P. Toennies. Spectroscopy of extremely cold silver clusters in helium droplets. *The European Physical Journal D*, 9(1) :11–14, 1999.
- [18] W. Christen, P. Radcliffe, A. Przystawik, T. Diederich, and J. Tiggesbäumker. Argon solvent effects on optical properties of silver metal clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(32) :8779–8782, 2011.
- [19] E. Loginov, L. F. Gomez, N. Chiang, A. Halder, N.s Guggemos, V.V. Kresin, and A. F. Vilesov. Photoabsorption of  $\text{Ag}_n$  ( $n \sim 6 - 6000$ ) nanoclusters formed in helium droplets : transition from compact to multicenter aggregation. *Physical Review Letters*, 106(23) :233401, 2011.
- [20] B. Anak, M. Bencharif, and F. Rabilloud. Time-dependent density functional study of uv-visible absorption spectra of small noble metal clusters ( $\text{Cu}_n, \text{Ag}_n, \text{Au}_n, n = 2-9, 20$ ). *RSC Advances*, 4(25) :13001–13011, 2014.



# Agrégats oxydés et agrégats dans des matrices de silice

Comme nous l'avons déjà signalé au début de ce manuscrit, dans le chapitre 1, des données expérimentales relatives aux spectres d'absorption d'agrégats métalliques ont été obtenues sur des agrégats stabilisés dans des matrices d'oxyde[1, 2, 3]. Comprendre quels sont les effets induits par les matrices d'oxyde sur la réponse des agrégats est crucial pour pouvoir remonter à leurs propriétés intrinsèques. Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter des résultats obtenus sur des systèmes  $Ag_nO_m$ , avec  $n=8, 20, 38$ , et  $m=1, 2$  ou  $3$ , et montrerons que la réponse optique des agrégats varie considérablement en fonction du nombre d'atomes d'oxygène et de leur position par rapport à l'agrégat. Enfin, nous détaillerons la méthodologie que nous avons suivie pour modéliser une matrice de silice et calculer les spectres d'absorption des agrégats  $Ag_8$  et  $Ag_{20}$  dans la silice. Ce travail rentre dans le cadre d'une collaboration avec les expérimentateurs de l'équipe Agrégats et Nanostructures de l'Institut Lumière Matière.

## 6.1 Agrégats d'argent oxydés

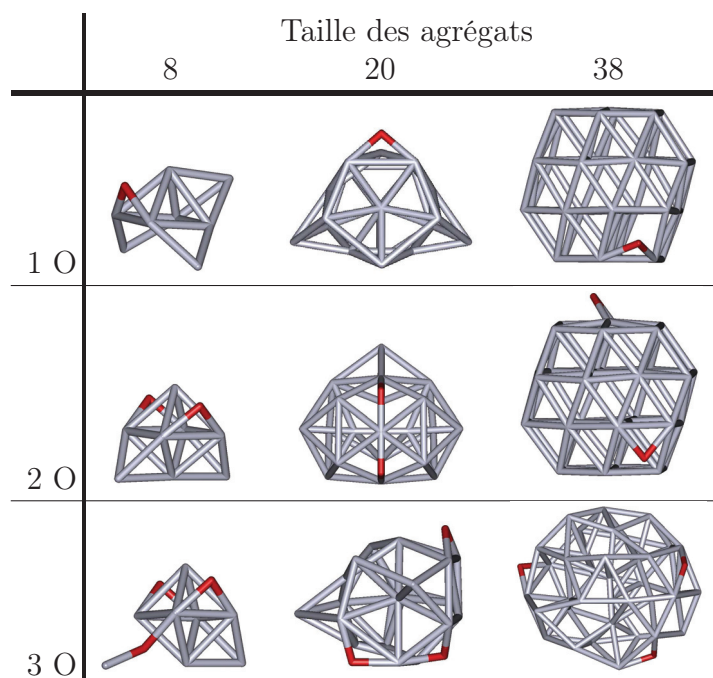
Afin de comprendre quels sont les effets induits par les matrices d'oxyde sur la réponse optique d'agrégats métalliques, nous avons étudié l'oxydation des agrégats. Cette partie traite des effets induits par la présence d'oxygène ou de dioxygène sur les structures géométriques, électroniques, et sur les réponses optiques d'agrégats d'argent. Plusieurs travaux théoriques[4, 5] et expérimentaux[6] ont étudié l'oxydation de ces agrégats, mais sans accéder aux détails de la structure électronique, et sans analyser l'effet de l'oxydation sur la réponse optique d'agrégats d'argent comportant plusieurs dizaines d'atomes.

### 6.1.1 Structure géométrique et électronique

Les structures géométriques que nous avons considérées ont été générées en plaçant 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène aléatoirement autour des agrégats  $Ag_8$ ,  $Ag_{20}$  et  $Ag_{38}$ . Pour les systèmes  $Ag_8O_m$ , avec  $m=1, 2$  ou  $3$ , 80 structures différentes ont été générées pour chaque valeur de  $m$ ; pour la moitié d'entre elles, la géométrie initiale de l'agrégat était



la structure de symétrie  $T_d$ , et pour l'autre moitié nous avons considéré la structure  $D_{2d}$ . Pour les systèmes  $Ag_{20}O_m$ , 80 structures ont été générées pour chaque valeur de  $m$ , et pour  $Ag_{38}O_m$ , ce sont 3 structures qui ont été générées pour chaque valeur de  $m$ . Toutes ces structures ont ensuite été optimisées avec la fonctionnelle  $\omega B97x$ , et les bases LanL2Dz et 6-31G\* pour l'argent et l'oxygène respectivement. Les isomères de plus basse énergie des systèmes  $Ag_8O_m$  déterminés à partir de  $Ag_8$  à la symétrie  $T_d$  et  $D_{2d}$  sont identiques. Les isomères les plus stables sont présentés dans la figure 6.1. Cette figure montre que l'oxygène se place en surface, au niveau des liaisons entre les atomes d'argent. La distance moyenne entre les atomes d'oxygène et l'atome d'argent le plus proche est de 2.15 Å, et l'énergie de liaison des oxygènes varie entre 3.07 et 3.65 eV. Les déformations induites sur les structures géométriques sont plus marquées pour les petits agrégats et s'accroissent quand le nombre d'atomes d'oxygène augmente. L'agrégat  $Ag_8O_3$  est très déformé et possède un atome d'argent relié à l'agrégat par un oxygène. Pour  $Ag_{38}$  il faut ajouter trois atomes d'oxygène pour changer de manière significative la structure géométrique.

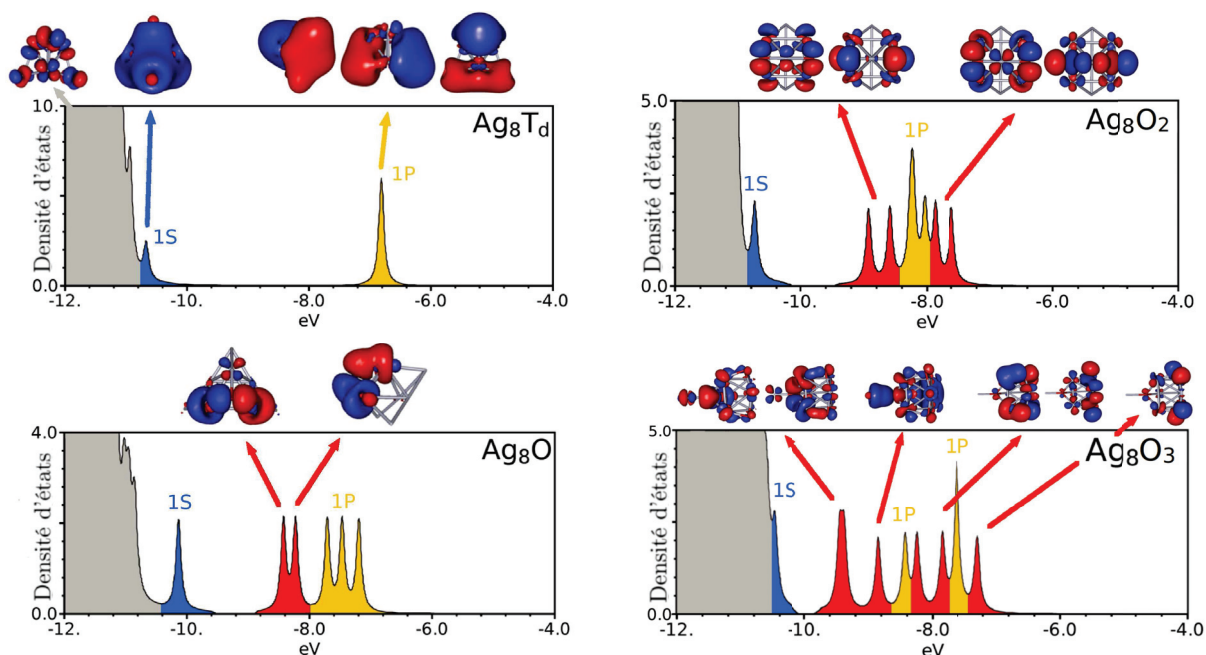


**FIGURE 6.1:** Isomères de plus basse énergie pour les systèmes  $Ag_nO_m$ , avec  $n=8, 20, 38$  et  $m=1, 2, 3$ . Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge.

Nos calculs révèlent que les structures les plus stables ont une multiplicité égale à l'unité. L'isomère le plus stable de  $Ag_8O_2$  est identique à celui déterminé par une étude DFT sur les structures géométriques d'agrégats oxydés contenant moins de neuf atomes d'argent, réalisée avec la fonctionnelle PBE[7]. Les analyses de charge NPA (Natural Population Analysis[8]) sur  $Ag_nO_m$ , avec  $n=8, 20, 38$  et  $m=1, 2$  et 3, montrent que tous les atomes d'oxygène sont chargés négativement, avec une charge comprise entre -1.03 et -1.22. Les atomes d'oxygène qui parviennent à attirer le plus d'électrons sont ceux qui sont présents en petit nombre et placés sur les agrégats contenant le plus d'atomes d'argent.

Les densités d'états de  $Ag_8$  à la géométrie  $T_d$  et de  $Ag_8O_m$  avec  $m=1, 2$  ou 3 sont

représentées dans la figure 6.2. La couleur des états renvoie au caractère moléculaire des orbitales. La structure électronique de l'agrégat  $\text{Ag}_8$  se termine par une couche pleine (1S, 1P). Les orbitales de valence des atomes d'oxygène apparaissent dans la bande de valence de l'argent ; elles sont représentées en rouge et sont illustrées au-dessus des densités d'états. Les quatre électrons  $1P_{Oxy}$  de chaque oxygène sont visibles parmi les électrons de valence. Pour  $\text{Ag}_8\text{O}_1$ , les orbitales  $1P_{Oxy}$  sont situées entre les orbitales 1S et 1P de l'agrégat d'argent ; les orbitales des différents éléments sont peu hybridées entre elles. Pour  $\text{Ag}_8\text{O}_2$  et  $\text{Ag}_8\text{O}_3$ , les orbitales 1P de l'argent sont situées entre des orbitales  $1P_{Oxy}$ , et l'hybridation entre les orbitales 1P et  $1P_{Oxy}$  est plus marquée que pour  $\text{Ag}_8\text{O}_1$ . Dans les densités d'états des systèmes  $\text{Ag}_{20}\text{O}_m$  et  $\text{Ag}_{38}\text{O}_m$  avec  $m=1, 2, 3$ , représentée dans les figures 6.5 et 6.6, les orbitales  $1P_{Oxy}$  apparaissent respectivement entre les orbitales 1P et 1D, et entre 1D et 1F.



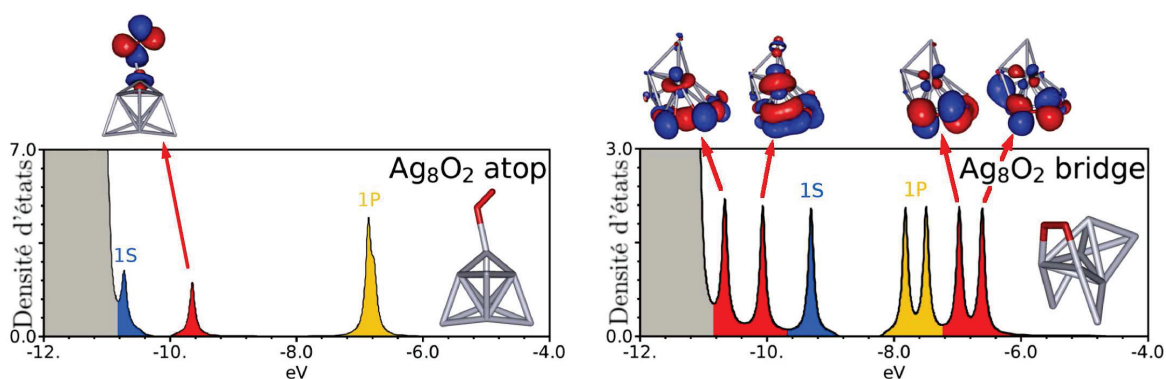
**FIGURE 6.2:** Densités d'états de  $\text{Ag}_8$  à la symétrie  $T_d$  et de  $\text{Ag}_8\text{O}_m$  avec  $m=1, 2$  et  $3$ . La bande  $d$  de l'argent est représentée en gris. Pour  $\text{Ag}_8$ , une orbitale de type  $d$  et les orbitales 1S et 1P sont représentées. Pour  $\text{Ag}_8\text{O}_m$  les états représentés en rouge dans la densité d'états sont les orbitales ayant une forte composante sur les atomes oxygène.

L'adsorption de la molécule  $\text{O}_2$  sur des agrégats d'argent a également été étudiée. Le dioxygène peut se fixer dans deux positions différentes sur les agrégats métalliques[9, 7]. Si un seul atome du dioxygène est en contact avec l'argent alors la structure géométrique est en position « atop ». Si les deux atomes d'oxygène sont en contact avec l'argent alors la molécule est en position « bridge ». Nous avons placé du dioxygène en position atop et bridge sur  $\text{Ag}_8$  initialement en symétrie  $T_d$ . Les géométries et les densités d'états de ces deux systèmes sont montrées dans la figure 6.3. L'agrégat  $\text{Ag}_8$  est un système électronique à couches fermées ; il a été montré expérimentalement[6] et théoriquement[9] que l'adsorption d'atomes et de molécules est faible sur ces systèmes.

Pour  $\text{Ag}_8\text{O}_2$  atop, la géométrie la plus stable est un singulet et les atomes d'argent sont peu affectés par la présence de la molécule  $\text{O}_2$ . L'énergie de liaison du dioxygène

est uniquement de 0.24 eV, et la molécule  $O_2$  a une charge de -0.07. En position atop les atomes d'oxygènes sont séparés de 1.22 Å, soit seulement 0.02 Å de plus que pour  $O_2$  isolé. Le système  $Ag_8O_2$  bridge est plus stable avec une configuration triplet. Dans cette configuration, l'agrégat d'argent est très déformé par le dioxygène et le système est plus stable que  $Ag_8O_2$  atop. La molécule de  $O_2$  en position bridge attire un électron de l'argent, la distance entre les atomes d'oxygène est de 1.30 Å et l'énergie de liaison entre le dioxygène et l'isomère le plus stable de l'agrégat  $Ag_8$  est de 1.45 eV.

En position atop,  $O_2$  n'attire presque aucune charge et est faiblement lié ; le dioxygène est physisorbé à la surface de l'agrégat. En position bridge, le dioxygène est fortement lié à l'agrégat ;  $O_2$  accumule une charge et les liaisons entre les atomes d'oxygène s'allongent ; le dioxygène est alors chimisorbé[6]. Nos calculs montrent que deux atomes d'oxygène séparés se lient plus fortement à  $Ag_8$  qu'une molécule de dioxygène. Ce résultat est en accord avec des calculs LDA qui ont montré que, pour les agrégats d'argent qui peuvent fournir assez d'électrons, l'adsorption de deux atomes d'oxygène est favorisée par rapport à l'adsorption moléculaire[5]. Nous avons aussi étudié les interactions entre une molécule de dioxygène et  $Ag_{20}$ . Sur cet agrégat,  $O_2$  peut se lier à l'argent en position atop mais pas en position bridge. L'agrégat  $Ag_8$  se déforme plus facilement que  $Ag_{20}$ , ce qui permet à la molécule de dioxygène de se fixer en position bridge sur  $Ag_8$  et non sur  $Ag_{20}$ . En position atop sur  $Ag_{20}$ , la molécule de  $O_2$  est physisorbée ; l'énergie de liaison entre l'argent et le dioxygène est de seulement 0.23 eV et le dioxygène est globalement neutre.

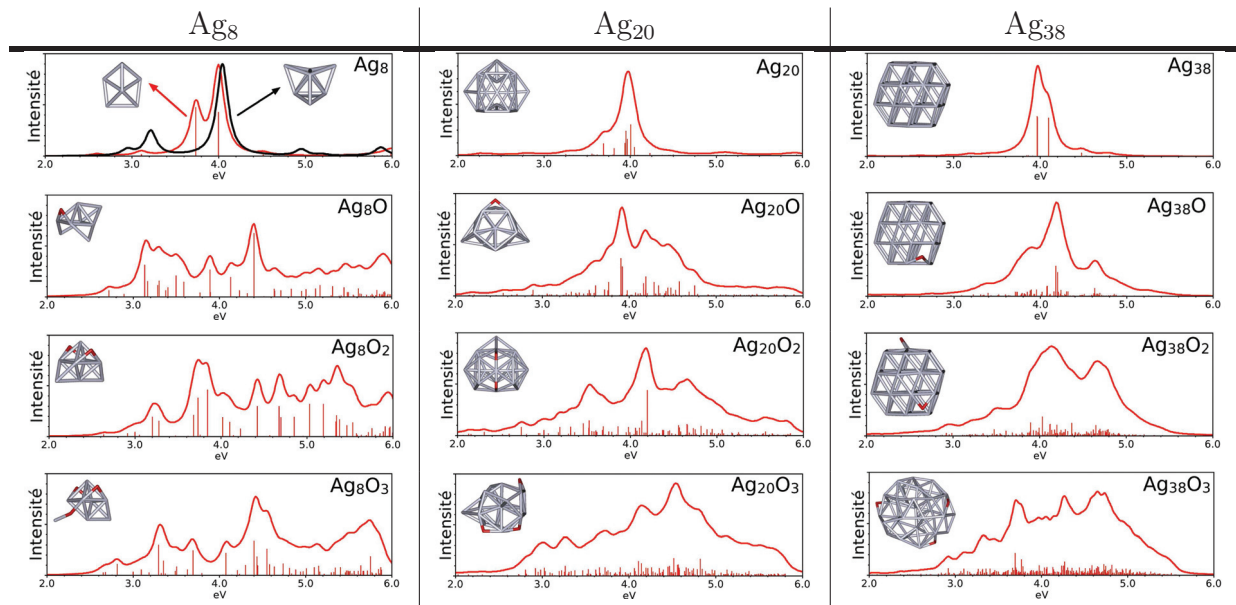


**FIGURE 6.3:** Densité d'états et géométries de  $Ag_8$  avec une molécule de dioxygène en position « atop » et « bridge ». Les états ayant de fortes contributions sur les atomes d'oxygène sont indiqués en rouge dans la densité d'états et sont illustrés.

Les densités d'états montrées dans la figure 6.3 font apparaître des différences notables de la structure électronique de  $Ag_8O_2$  suivant la position du dioxygène. Avec la molécule  $O_2$  en position atop, les orbitales du dioxygène sont peu hybridées avec les orbitales de l'argent. Pour  $O_2$  en position bridge, les orbitales du dioxygène apparaissent de part et d'autre des orbitales 1S et 1P des électrons de valence de l'argent, et la bande de valence 1P de l'argent ne contient que 4 électrons. Les densités d'états obtenues pour ces deux systèmes sont en bon accord quantitatif avec des calculs réalisés au niveau PBE sur  $Ag_6O_2$ [7].

### 6.1.2 Réponse optique

Les spectres d'absorption des systèmes  $Ag_n$  et  $Ag_nO_m$ , avec  $n=8, 20, 38$  et  $m=1, 2, 3$  sont donnés dans la figure 6.4. La présence d'atomes d'oxygène a un impact important sur la réponse optique. L'absorption des agrégats d'argent purs est dominée par quelques transitions intenses proches de 4.00 eV. Lorsque des atomes d'oxygène sont présents, les transitions intenses disparaissent au profit d'un grand nombre de transitions peu intenses et réparties sur une gamme d'énergie plus grande. Pour  $Ag_8$ , la présence d'un seul oxygène suffit à changer complètement l'aspect du spectre. Pour  $Ag_{20}$  et  $Ag_{38}$ , la présence d'un seul atome d'oxygène a un impact moins fort sur l'aspect du spectre que pour  $Ag_8$ ; on retrouve pour  $Ag_{20}$  et  $Ag_{38}$  une bande d'absorption centrée aux alentours de 4.00 eV. Lorsque le nombre d'atomes d'oxygène augmente, la bande d'absorption principale s'élargit et le plasmon disparaît.

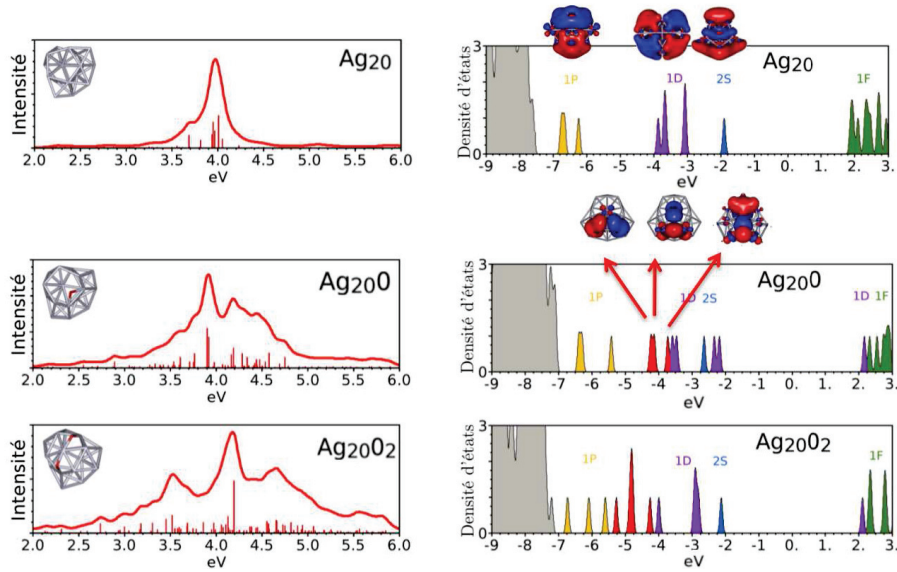


**FIGURE 6.4:** Spectres d'absorption des systèmes  $Ag_n$  et  $Ag_nO_m$ , avec  $n=8, 20, 38$  et  $m=1, 2, 3$ . Pour  $Ag_8$  les spectres des agrégats de symétrie  $T_d$  et  $D_{2d}$  sont respectivement en noir et en rouge.

Les figures 6.5 et 6.6 montrent respectivement les effets de l'oxydation sur la réponse optique et sur la densité d'états de  $Ag_{20}$  et  $Ag_{38}$ . La multiplication des pics s'explique par la possibilité de nouvelles transitions liées à la présence des orbitales  $p$  de l'oxygène dans la bande de valence, et à de nouvelles orbitales dans la bande de conduction. Le transfert d'électrons de valence vers l'oxygène libère des orbitales occupées, pour  $Ag_{20}$  des orbitales 1D deviennent virtuelles sur les agrégats oxydés, et pour  $Ag_{38}$  les orbitales 2P passent de la bande de valence à la bande de conduction dans  $Ag_{38}O_2$ . De plus, comme en témoignent les orbitales représentées dans cette figure, les orbitales de l'oxygène et de l'argent sont en partie hybridées, ce qui rend possible un certain nombre de transitions interdites sur  $Ag_{20}$  et  $Ag_{38}$  purs.

Les transitions principales des systèmes  $Ag_{20}O$  et  $Ag_{20}O_2$  sont respectivement repré-

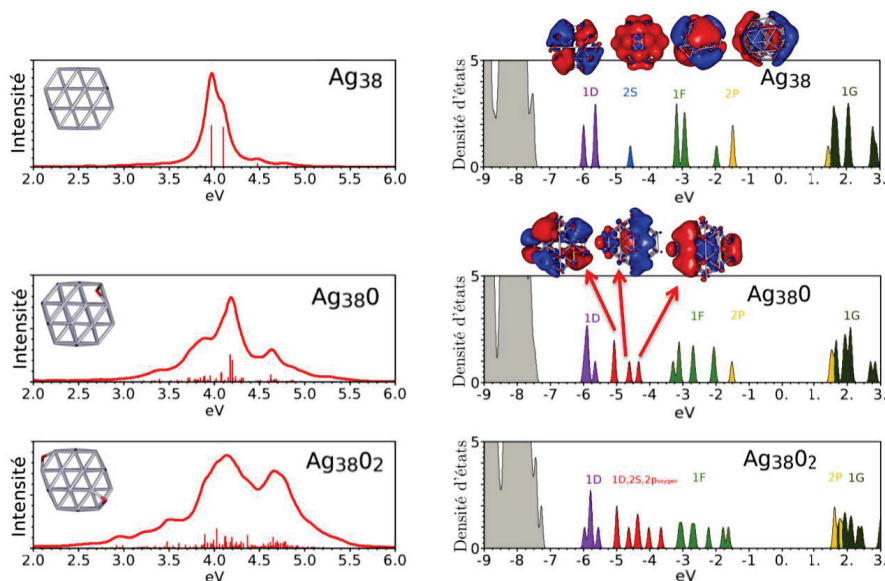




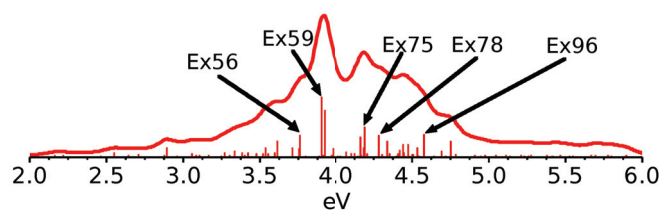
**FIGURE 6.5:** Spectres d'absorption et densités d'états de  $\text{Ag}_{20}$ ,  $\text{Ag}_{20}\text{O}$ , et  $\text{Ag}_{20}\text{O}_2$ . La bande  $d$  de l'argent est représentée en gris et les orbitales moléculaires ayant une forte contribution sur l'oxygène sont représentées en rouge dans la densité d'états.

sentées dans les figures 6.7 et 6.8. La densité de transition de l'état le plus intense de  $\text{Ag}_{20}$ , situé à 4.01 eV est illustrée dans la figure 4.5 du chapitre 4. Sous l'effet de l'oxydation, les pics très intenses situés vers 4.00 eV sur  $\text{Ag}_{20}$  se scindent en plusieurs pics répartis sur une grande gamme d'énergie centrée vers 4.00 eV. Dans ces figures, les densités de transition ont été tracées pour les pics les plus intenses situés entre 3.00 et 5.00 eV. Les densités de transition font apparaître une alternance de zones positives et négatives, signe que ces excitations n'ont pas un caractère plasmonique marqué. Pour  $\text{Ag}_{20}\text{O}_2$ , les alternances de signes sont plus nombreuses et concernent des zones réparties sur un espace plus important que pour  $\text{Ag}_{20}\text{O}$ . Sur ces systèmes, la présence d'atomes d'oxygène fragmente le plasmon et le remplace par de nombreuses transitions peu plasmoniques.

La figure 6.9 montre les spectres d'absorption et les densités d'états de l'isomère le plus stable de  $\text{Ag}_{20}\text{O}$  où l'oxygène est à la surface de l'agrégat, et de  $\text{Ag}_{20}\text{O}$  où l'atome d'oxygène se situe à l'intérieur de l'agrégat. Cette géométrie a été obtenue en remplaçant l'atome d'argent qui est au centre de  $\text{Ag}_{20}$  par un atome d'oxygène, puis en ajoutant un atome d'argent à la surface de l'agrégat. La géométrie a ensuite été optimisée. La structure  $\text{Ag}_{20}\text{O}$  avec l'oxygène à l'intérieur est moins stable de 0.64 eV par rapport à l'isomère de plus basse énergie de  $\text{Ag}_{20}\text{O}$ , avec l'oxygène à la surface. Le fait que l'oxygène se place préférentiellement à la surface des agrégats d'argent est en accord avec d'autres études DFT [5, 7]. Pour ces deux structures, les atomes d'oxygène au centre ou en surface de l'agrégat attirent respectivement une charge de -1.24 et de -1.13. Dans les deux cas, de nombreuses nouvelles transitions apparaissent et la bande d'absorption principale est élargie par rapport à  $\text{Ag}_{20}$  pur. Les réponses optiques de ces deux isomères de  $\text{Ag}_{20}\text{O}$  présentent cependant des différences. Avec de l'oxygène dans l'agrégat, les forces d'oscilla-



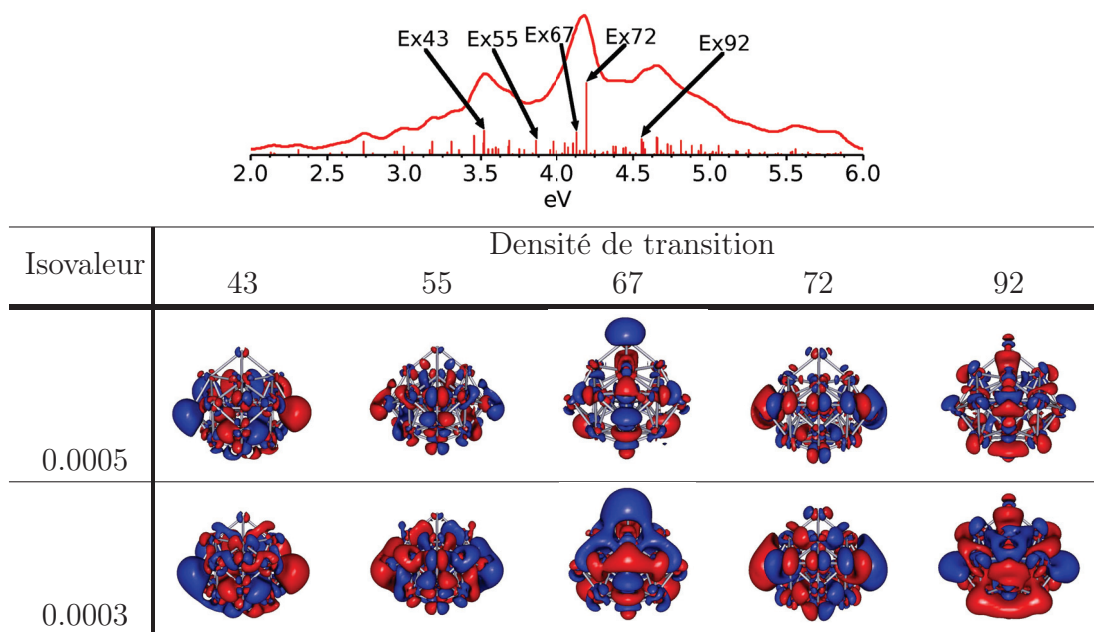
**FIGURE 6.6:** Spectres d'absorption et densités d'états de  $\text{Ag}_{38}$ ,  $\text{Ag}_{38}\text{O}$ , et  $\text{Ag}_{38}\text{O}_2$ . La bande  $d$  de l'argent est représentée en gris et les orbitales moléculaires ayant une forte contribution sur l'oxygène sont représentées en rouge dans la densité d'états.



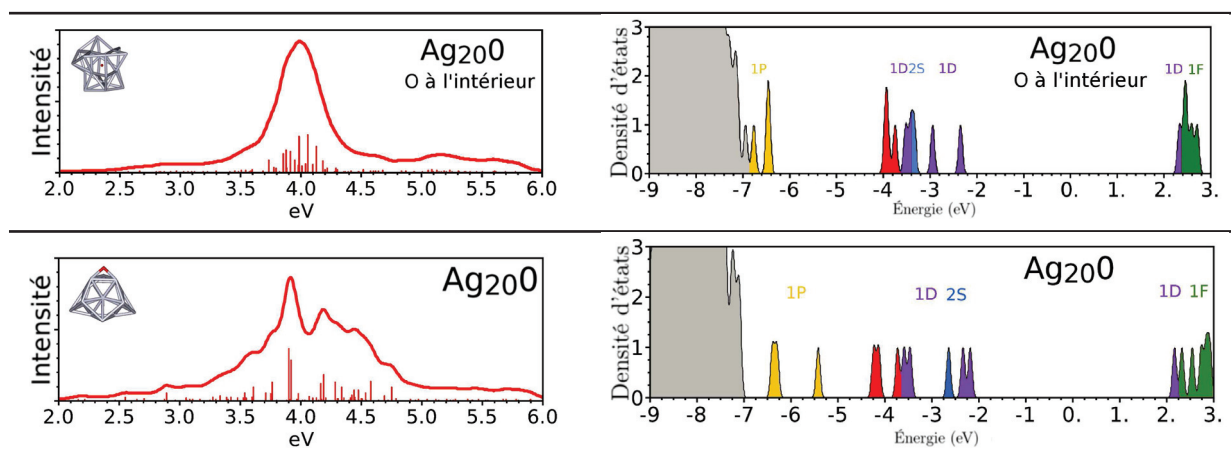
Isovaleur	Densité de transition				
	56	59	75	78	96
0.0005					
0.0003					

**FIGURE 6.7:** Densités de transition des états excités 56 (3.76 eV), 59 (3.90 eV), 75 (4.19 eV), 78 (4.29 eV) et 96 (4.58 eV) de l'agrégat  $\text{Ag}_{20}\text{O}$ . Les états excités étudiés sont indiqués sur le spectre d'absorption situé en haut de la figure.

teur sont dans la grande majorité contenues entre 3.70 et 4.30 eV. La bande d'absorption principale de  $\text{Ag}_{20}\text{O}$  avec l'oxygène en surface est nettement plus large que pour  $\text{Ag}_{20}\text{O}$  avec l'oxygène à l'intérieur. Les densités d'états de ces deux agrégats oxydés sont relativement proches. Les orbitales n'ont pas exactement les mêmes énergies suivant le système considéré, mais leur ordre et la position des orbitales situées sur les atomes d'oxygène par rapport aux orbitales de l'argent sont identiques.



**FIGURE 6.8:** Densités de transition des états excités 43 (3.52 eV), 55 (3.85 eV), 67 (4.13 eV), 72 (4.19 eV) et 92 (4.57 eV) de l'agrégat  $\text{Ag}_{20}\text{O}_2$ . Les états excités étudiés sont indiqués sur le spectre d'absorption situé en haut de la figure.

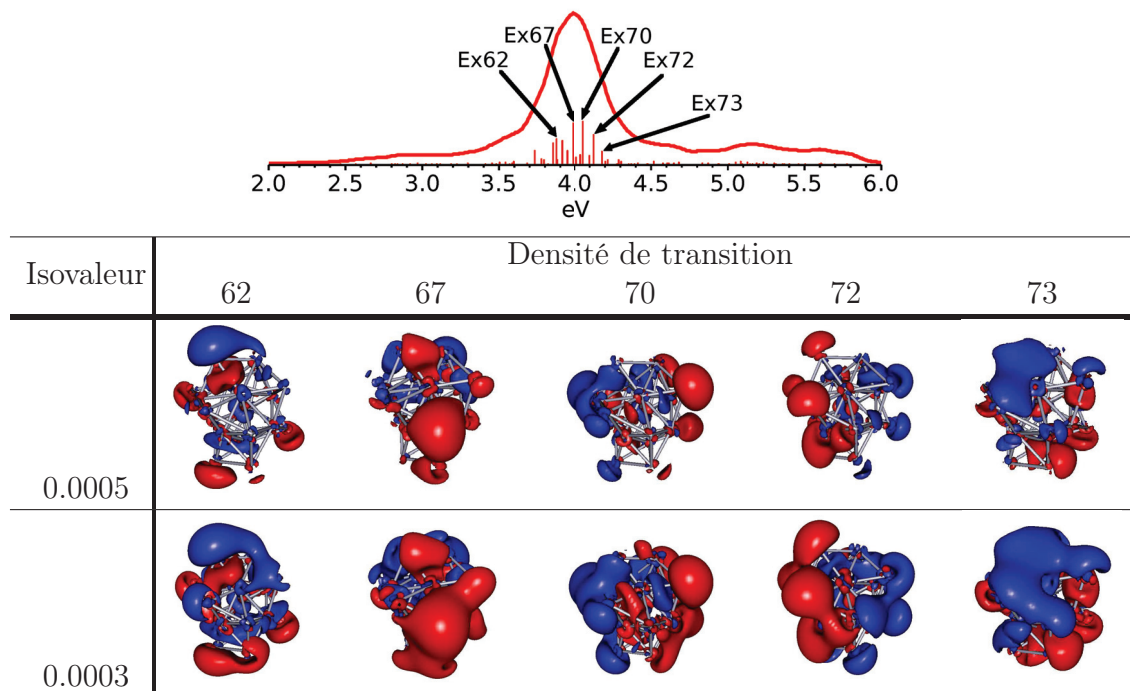


**FIGURE 6.9:** Spectres d'absorption et densités d'états de  $\text{Ag}_{20}\text{O}$  avec l'atome d'oxygène à l'intérieur et à la surface de l'agrégat. Les états en rouge correspondent aux orbitales ayant une forte composante sur l'oxygène.

La figure 6.10 montre les densités de transition de certaines excitations intenses du spectre d'absorption de  $\text{Ag}_{20}\text{O}$ , avec l'atome d'oxygène à l'intérieur de l'agrégat d'argent. Ces densités de transition font globalement apparaître deux zones, positive et négative, situées de part et d'autres de l'agrégat. Ces représentations indiquent que les excitations étudiées ont un caractère plasmonique marqué. Les densités d'états, illustrées dans la figure 6.9, des systèmes  $\text{Ag}_{20}\text{O}$  avec l'oxygène à la surface et dans l'agrégat montrent que ces deux systèmes ont une structure électronique qui suit le même ordre de remplissage. Pour ces deux systèmes, comme en témoignent les figures 6.9 et 6.4, l'oxygène induit une multiplication des pics et un élargissement de la bande d'absorption principale par rapport à  $\text{Ag}_{20}$  pur. Cependant, lorsque l'atome est situé à la surface, la fragmentation du plasmon et la perte du caractère plasmonique des excitations sont bien plus marquées

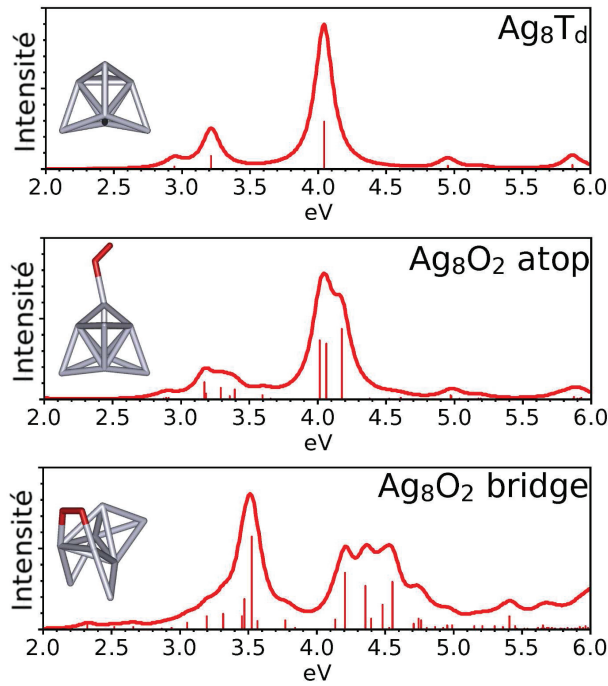


que si l'atome est situé à l'intérieur. Lorsque l'atome est disposé au centre de l'agrégat, la symétrie est globalement conservée; certaines transitions conservent un caractère plasmonique marqué et les pics intenses restent relativement proches en énergie. Avec un atome d'oxygène en surface, la symétrie change drastiquement; la réponse plasmonique disparaît au profit de transitions ayant un faible caractère plasmonique et réparties sur une grande gamme d'énergie.



**FIGURE 6.10:** Densités de transition des états excités 62 (3.88 eV), 67 (3.99 eV), 70 (4.06 eV), 72 (4.13 eV) et 73 (4.18 eV) de l'agrégat  $\text{Ag}_{20}\text{O}$  avec l'oxygène à l'intérieur de l'agrégat. Les états excités étudiés sont indiqués sur le spectre d'absorption situé en haut de la figure.

La figure 6.11 montre le spectre d'absorption de  $\text{Ag}_8$  et ceux de  $\text{Ag}_8$  avec une molécule de dioxygène fixée en position atop et bridge. Les réponses optiques de ces deux systèmes sont très différentes. Dans le cas de la configuration atop, le dioxygène est faiblement lié à l'agrégat, et la présence de cette molécule change peu le spectre par rapport à celui de l'agrégat pur; elle induit des levées de dégénérescence et fait apparaître de nouvelles transitions mais cela change peu l'aspect global du spectre. Dans le cas où  $\text{O}_2$  est en position bridge, la déformation de l'agrégat et les changements induits dans la structure électronique modifient considérablement le spectre par rapport à  $\text{Ag}_8$  pur; une transition intense apparaît à 3.50 eV et le pic principal situé initialement à 4.05 eV perd en intensité et est fortement élargi.



**FIGURE 6.11:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_8\text{T}_d$  et de  $\text{Ag}_8\text{O}_2$ , avec  $\text{O}_2$  en position « atop » et « bridge ». Placer une molécule de  $\text{O}_2$  sur  $\text{Ag}_8$  à la géométrie  $\text{T}_d$  change peu le spectre par rapport à celui de  $\text{Ag}_8\text{T}_d$ .

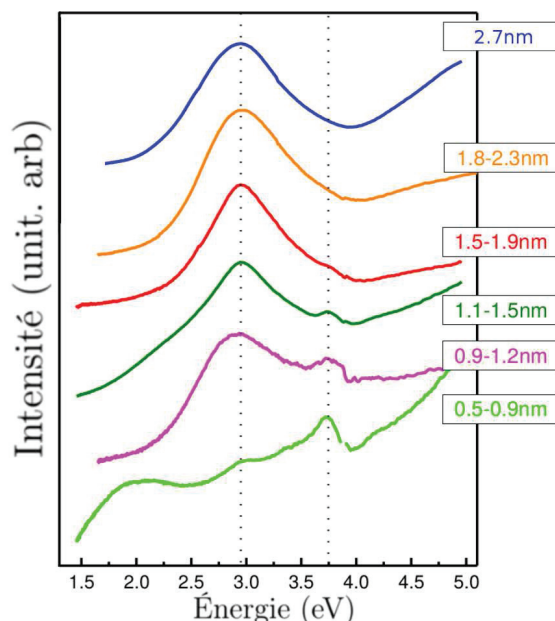
## 6.2 Agrégats dans des matrices d'oxyde

Des mesures de spectroscopie optique qui ont été réalisées sur des agrégats d'argent de 2 nm déposés sur des substrats et dans des matrices d'oxyde montrent que la nature de l'oxyde a une influence sur la position et sur la largeur de la réponse optique[10, 11, 3]. Pour des particules de cette taille dans une matrice de silice, la position du plasmon est proche de 3.00 eV. Des spectres mesurés sur des particules d'argent de 2 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice sont proches de ceux mesurés dans des matrices de silice, et montrent que la présence de silice élargit considérablement la résonance plasmon par rapport aux résultats obtenus en phase gazeuse[12].

La figure 6.12 montre des spectres d'absorption mesurés sur des agrégats piégés dans une matrice de silice à température ambiante. Ces résultats ont été obtenus récemment par l'équipe Agrégats et Nanostructures de l'ILM[11]. Les différentes courbes correspondent à des échantillons contenant des agrégats de même taille. On peut voir sur cette figure que la position de la résonance plasmon ne change pas suivant la taille des agrégats et reste située vers 3.00 eV. Des mesures expérimentales réalisées sur des agrégats d'argent stabilisés dans une matrice de néon à basse température ont été présentées dans le chapitre 5. Pour des tailles comparables, les résonances plasmons mesurées dans le néon sont situées vers 3.85 eV. Par ailleurs les mesures dans la silice montrent une absorption assez intense à plus haute énergie que le plasmon, cette absorption à haute énergie n'est pas visible dans les matrices de gaz rare[13]. Enfin, dans la silice, les agrégats de 0.5 à 0.9 nm ont un plasmon peu intense et difficilement visible, alors que la résonance plasmon est clairement visible sur les spectres obtenus sur des agrégats de cette gamme de taille

dans des matrices de gaz rare.

La matrice de silice semble donc induire plusieurs effets : elle décale la réponse optique vers les basses énergies, elle induit une absorption lumineuse marquée après la résonance plasmon, et elle empêche le développement d'une réponse plasmonique sur les systèmes de petite taille.

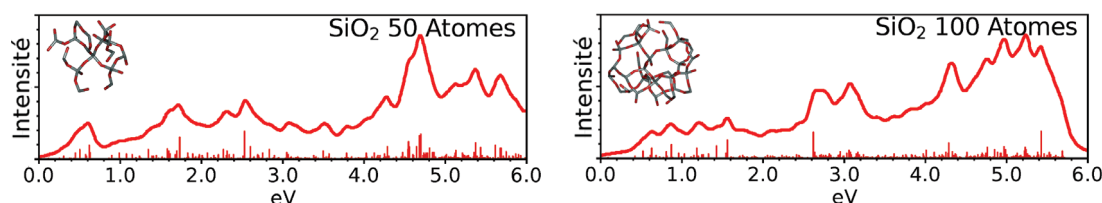


**FIGURE 6.12:** Spectres d'absorption obtenus sur des agrégats d'argent triés en taille et piégés dans une matrice de silice. La taille des agrégats est indiquée à droite de chaque spectre. Une réponse plasmonique est visible vers 3.0 eV sur chaque courbe. Mesures réalisées par Hillenkamp et Troc de l'équipe Agrégats et Nanostructures de l'ILM[11].

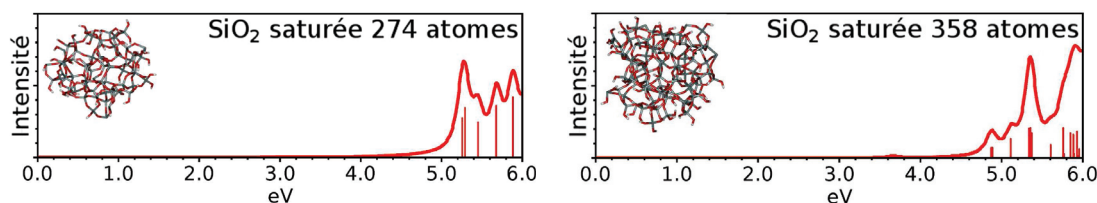
### 6.2.1 Modélisation de la matrice

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les atomes d'oxygène sont susceptibles de créer des liaisons chimiques avec les agrégats d'argent. Il semble a priori possible que des liaisons chimiques soient présentes entre les atomes des matrices d'oxyde et les atomes d'argent. Modéliser la matrice en décrivant la silice avec une cavité de type PCM[14] ne permet pas de reproduire les effets des liaisons chimiques. La constante diélectrique de la silice amorphe est proche de 2.2[15], et utiliser une cavité PCM pour modéliser la silice induit essentiellement un décalage de quelques dixième d'électronvolt vers les basses énergies par rapport aux résultats obtenus en phase gazeuse, ce qui situerait le plasmon à trop haute énergie par rapport à ce qui a été mesuré expérimentalement[11]. Prendre en compte les effets d'une matrice de silice sur la réponse optique des agrégats nécessite de modéliser explicitement la silice autour de l'agrégat. Nous allons présenter la procédure que nous avons suivie pour obtenir des structures géométriques d'agrégats dans de la silice amorphe.

Nous allons à présent détailler la méthodologie que nous avons mise en place afin de prendre en compte la matrice de silice explicitement. La figure 6.13 montre des spectres d'absorption calculés sur des agrégats de silice contenant 50 et 100 atomes. Les structures géométriques sont issues d'un découpage d'une structure de silice amorphe optimisée avec un potentiel atomique. Nous avons utilisé la base 6-31G\* pour décrire l'oxygène et le silicium. Les spectres de cette figure montrent que les agrégats de silice présentent de nombreux pics dont certains sont situés à très basse énergie. Cette description des propriétés optiques de la silice n'est pas satisfaisante car la silice est connue pour être transparente dans le domaine visible. Les transitions visibles sur ces spectres sont causées par des atomes d'oxygènes et de silicium qui ont un nombre de coordination trop faible.



**FIGURE 6.13:** Spectres d'absorption d'agrégats de SiO<sub>2</sub> non saturés contenant 50 et 100 atomes. Les géométries considérées sont représentées sur les spectres.



**FIGURE 6.14:** Spectres d'absorption d'agrégats de silice saturés avec H et OH, et relaxés, contenant 274 et 358 atomes. Les géométries considérées sont représentées sur les spectres.

Pour mieux décrire la matrice, nous avons saturé les atomes situés à la surface de l'agrégat et relaxé la géométrie. Les atomes d'oxygène ayant moins de deux liaisons avec des atomes de silice ont été saturés avec des atomes d'hydrogène, et les atomes de silicium ayant moins de quatre liaisons avec de l'oxygène ont été saturés avec un hydroxyle (OH). La figure 6.14 montre deux spectres obtenus sur des agrégats de silice saturés et relaxés contenant au total 274 et 358 atomes. Sur ces spectres, des pics sont visibles à partir de 5.00 eV, l'absorption à plus basse énergie est négligeable. Il est ainsi possible d'obtenir des agrégats de silice transparents dans le domaine visible en saturant les atomes d'oxygène et de silicium et en relaxant la géométrie jusqu'à atteindre un critère de convergence strict. D'après nos tests, l'optimisation de géométrie doit être faite au même niveau (fonctionnelle et base) que le calcul du spectre pour assurer la transparence de la silice.

### 6.2.2 Spectres de Ag<sub>8</sub> et Ag<sub>20</sub> dans une matrice de silice

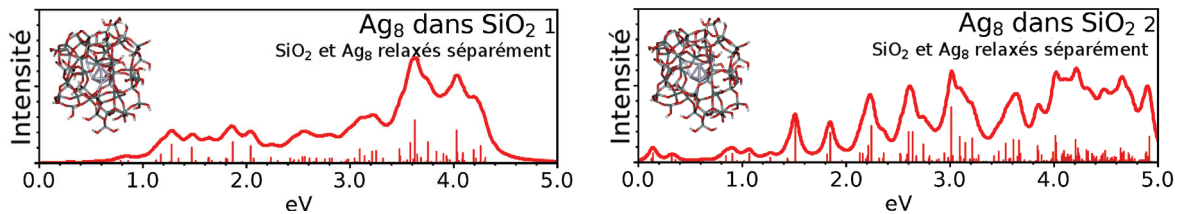
Nous avons calculé les spectres d'absorption de Ag<sub>8</sub> et de Ag<sub>20</sub> dans des matrices de silice. Deux méthodologies différentes ont été utilisées pour obtenir les structures :

dans le premier cas, nous avons placé les agrégats d'argent dans une silice amorphe non-optimisée en DFT, puis nous avons saturé les atomes d'oxygène et de silicium de la matrice qui n'avaient pas le bon nombre de coordination,

dans le second cas, nous avons préalablement optimisé en DFT un agrégat de silice saturé dans lequel nous avons ensuite créé une cavité en son centre en enlevant des atomes pour pouvoir insérer un agrégat d'argent.

Dans les deux cas, les géométries des agrégats d'argent avaient été préalablement relaxées en phase gazeuse en DFT.

La figure 6.15 montre des spectres obtenus avec la seconde méthode présentée ci-dessus ; les agrégats d'argent ont été ajoutés dans une silice préalablement saturée et optimisée en DFT. Pour tous les spectres présentés dans cette figure, les systèmes n'ont pas été relaxés en DFT après que les agrégats d'argent aient été ajoutés. Pour le spectre (2), quelques atomes d'oxygène situés à l'interface entre l'argent et la matrice ont été saturés. Ces spectres comportent de nombreuses transitions peu intenses et la densité d'états excités augmente avec l'énergie.



**FIGURE 6.15:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_8$  dans la silice. Les agrégats d'argent sont dans une silice saturée qui a été préalablement optimisée au niveau DFT. La silice n'a pas été relaxée après l'ajout de l'agrégat d'argent. Pour le spectre (2), des atomes d'hydrogène ont été ajoutés pour saturer des atomes d'oxygènes situés à l'interface entre l'agrégat et la silice.

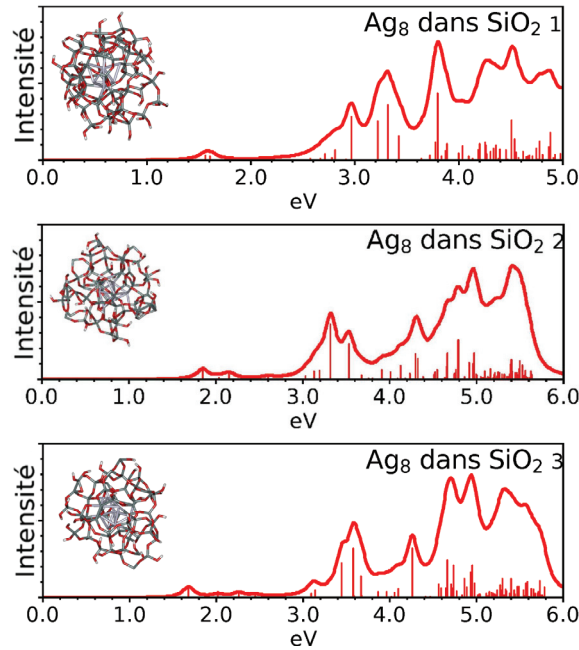
Il est possible d'obtenir des spectres plus satisfaisants que ceux de la figure 6.15 en saturant et en optimisant la silice après avoir inséré l'agrégat d'argent. Les spectres de la figure 6.16 correspondent à trois échantillonnages obtenus avec un agrégat  $\text{Ag}_8$  de symétrie  $T_d$  placés dans une silice.

Le spectre (1) a été obtenu à partir de  $\text{Ag}_8$  placé dans une silice préalablement saturée et optimisée.

Les spectres (2) et (3) de la figure proviennent de structures générées en plaçant des agrégats d'argent dans la silice qui n'a pas été préalablement relaxée en DFT, et dont les atomes situés à l'extérieur ont été saturés. Le système donnant le spectre (2) a une structure similaire à celle donnant le spectre (3) sauf qu'elle possède deux atomes d'oxygène non saturés à l'interface silice-argent.

Dans les trois cas, la silice a été relaxée après l'ajout de l'agrégat d'argent. Les trois spectres ont des caractéristiques communes : une absorption très faible à basse énergie, des pics relativement intenses et séparés les uns des autres situés aux alentours de 3.50 eV, et une absorption intense à haute énergie. Le spectre (1) semble être légèrement décalé vers le rouge par rapport aux deux autres ; un pic intense est visible dès 2.97 eV, et le nombre de transitions devient importante à partir de 4.00 eV. Sur les spectres (2) et (3) les premiers pics intenses apparaissent après 3.20 eV et le nombre de transitions augmente

à partir de 4.50 eV. La comparaison de ces spectres et de ceux de la figure 6.15 montre que saturer et relaxer la silice autour de l'agrégat d'argent est indispensable pour la prendre en compte correctement. En effet, sans ces deux étapes (saturation et relaxation), les systèmes montrent une absorption presque constante entre 2.0 et 3.0 eV, ce qui, comme en témoigne la figure 6.12, n'est pas conforme aux données expérimentales.

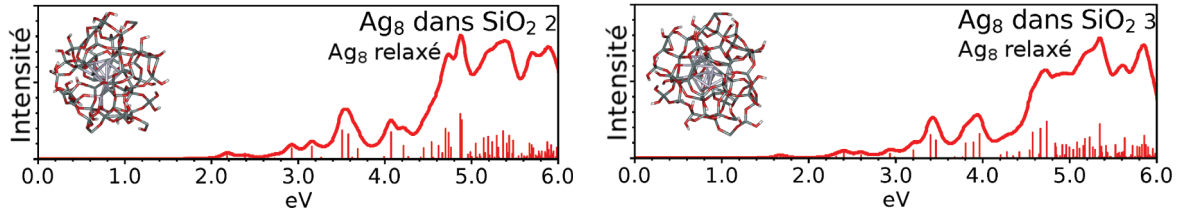


**FIGURE 6.16:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_8$  dans la silice. Pour les trois spectres, les matrices ont été relaxées en laissant les atomes de l'agrégat d'argent fixes. (1) :  $\text{Ag}_8$  dans un agrégat de silice préalablement optimisée et saturée. (2) et (3) :  $\text{Ag}_8$  dans la silice saturée et non préalablement relaxée en DFT. Le système donnant le spectre (2) possède deux atomes d'oxygène non saturé à l'interface silice-argent. Ces deux atomes d'oxygène sont saturés sur le système donnant le spectre (3).

Une étude basée sur des calculs atomistiques a montrée qu'un substrat de silice peut déformer les agrégats d'argent, et que les déformations induites dépendent de la rugosité de la silice[16]. Pour estimer l'effet sur la réponse optique des déformations de l'argent induites par la silice, nous avons ré-optimisé les structures donnant les spectres (2) et (3) de la figure 6.16 en autorisant la relaxation à la fois de la matrice et de  $\text{Ag}_8$ . Les spectres calculés en relaxant l'argent sont présentés dans la figure 6.17. Les déformations de l'agrégat d'argent induites par la présence de silice sont relativement faibles, et les spectres sont relativement proches de ceux calculés en gardant les atomes d'argent immobiles. Cependant, les transitions situées aux alentours de 3.50 eV sont moins intenses lorsque les atomes d'argent sont relaxés au contact de la silice que lorsque qu'ils restent immobiles.

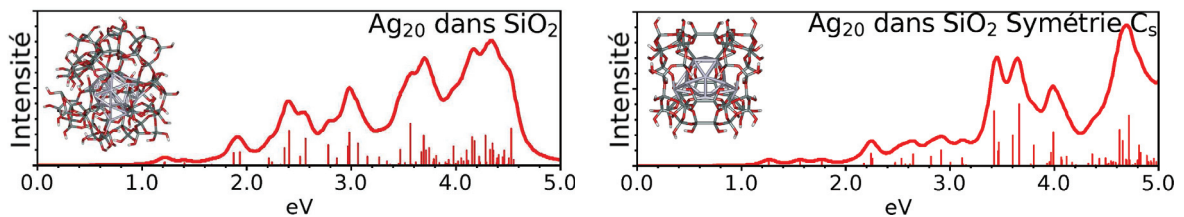
Nous avons également réalisé des calculs sur  $\text{Ag}_{20}$  dans une matrice de silice. La figure 6.18 montre les spectres d'absorption obtenus sur ces systèmes. Pour les deux structures considérées ici, les agrégats ont été placés dans la silice saturée, et les systèmes relaxés en gardant les atomes d'argent fixes. L'une des structures possède une symétrie  $C_s$ , ce qui





**FIGURE 6.17:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_8$  dans une silice saturée. Les agrégat d'argent et la silice ont été relaxés simultanément en autorisant une déformation de  $\text{Ag}_8$ . La différence entre les deux structures provient de l'interface silice-argent. Le système donnant le spectre (2) possède deux atomes d'oxygène non saturés à l'interface silice-argent.

permet d'alléger le temps de calcul. Cette symétrie  $C_s$  induit malheureusement des défauts dans la matrice qui compte plusieurs liaisons Si-Si. Les deux spectres théoriques de  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice présentent des pics relativement intenses et une faible densité de transition de 1.80 à 3.60 eV pour le cas sans symétrie, et de 2.20 à 3.80 eV pour la structure de symétrie  $C_s$ . La densité de transition augmente respectivement à partir d'environ 4.00 et 3.60 eV pour les systèmes avec et sans symétrie  $C_s$ .



**FIGURE 6.18:** Spectres d'absorption de  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice, et  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice en symétrie  $C_s$ . Dans tous les cas, les systèmes sont relaxés en gardant la géométrie de l'agrégat d'argent fixe.

### 6.2.3 Analyse des excitations

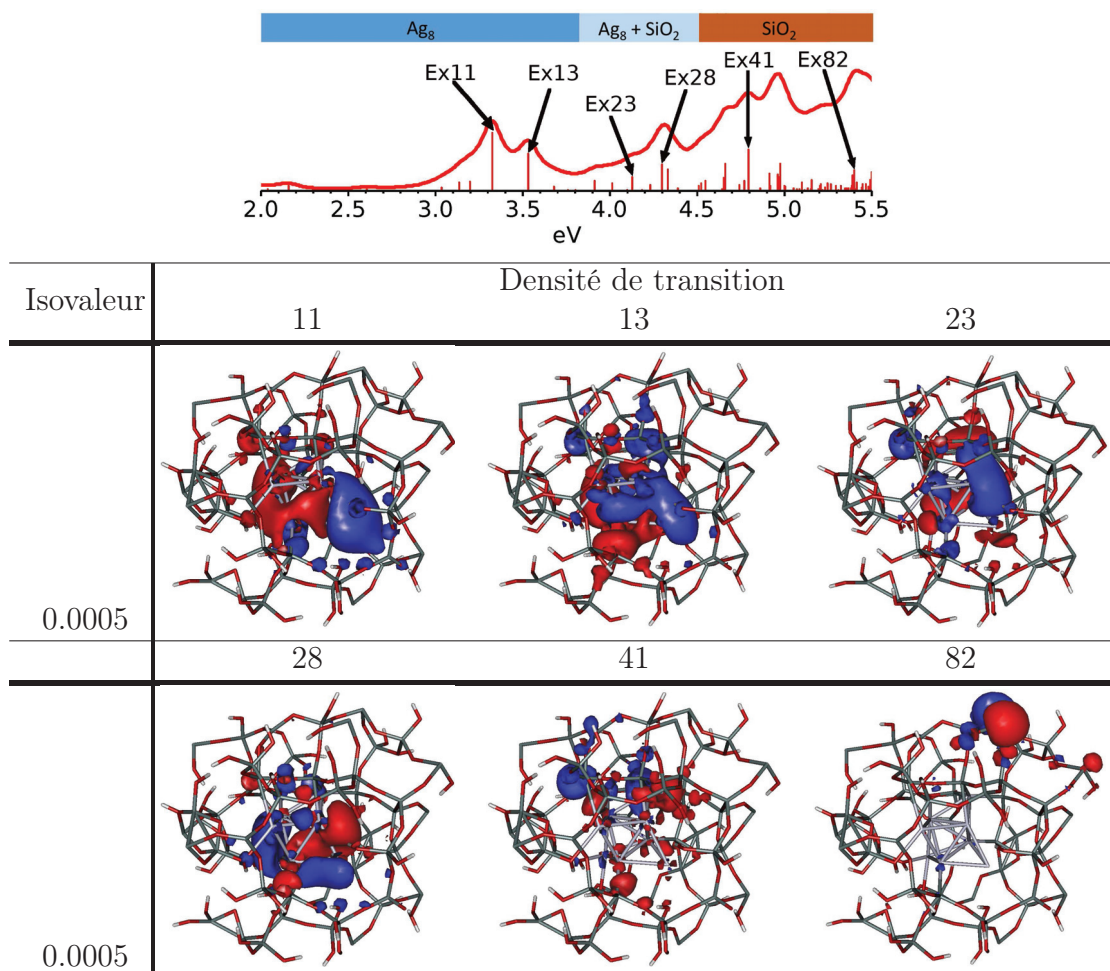
Nous avons analysé les excitations de  $\text{Ag}_8$  et  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice. La figure 6.19 montre les densités de transition de  $\text{Ag}_8$  dans une silice saturée et relaxée. Le système considéré correspond au spectre (2) de la figure 6.16. La figure 6.19 montrent que les excitations situées à 3.33 et 3.53 eV sont les seules à avoir un caractère plasmonique. Elles montrent aussi que les excitations situées avant 3.70 eV font principalement intervenir les électrons de valence des atomes d'argent. Entre 3.70 et 4.50 eV environ, les excitations font intervenir à la fois l'argent et la silice. Au-delà de 4.50 eV les transitions impliquent principalement les électrons de la silice et sont liées à des défauts de la matrice (à des liaisons qui ne sont pas saturées correctement).

La figure 6.20 montre les densités de transition de  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice. Les excitations de ce système n'ont pas un caractère plasmonique marqué. Avant 3.50 eV, les excitations concernent principalement les atomes d'argent, elles font intervenir la silice et l'argent entre 3.80 et 4.50 eV. Les analyses de population indiquent que les contributions des



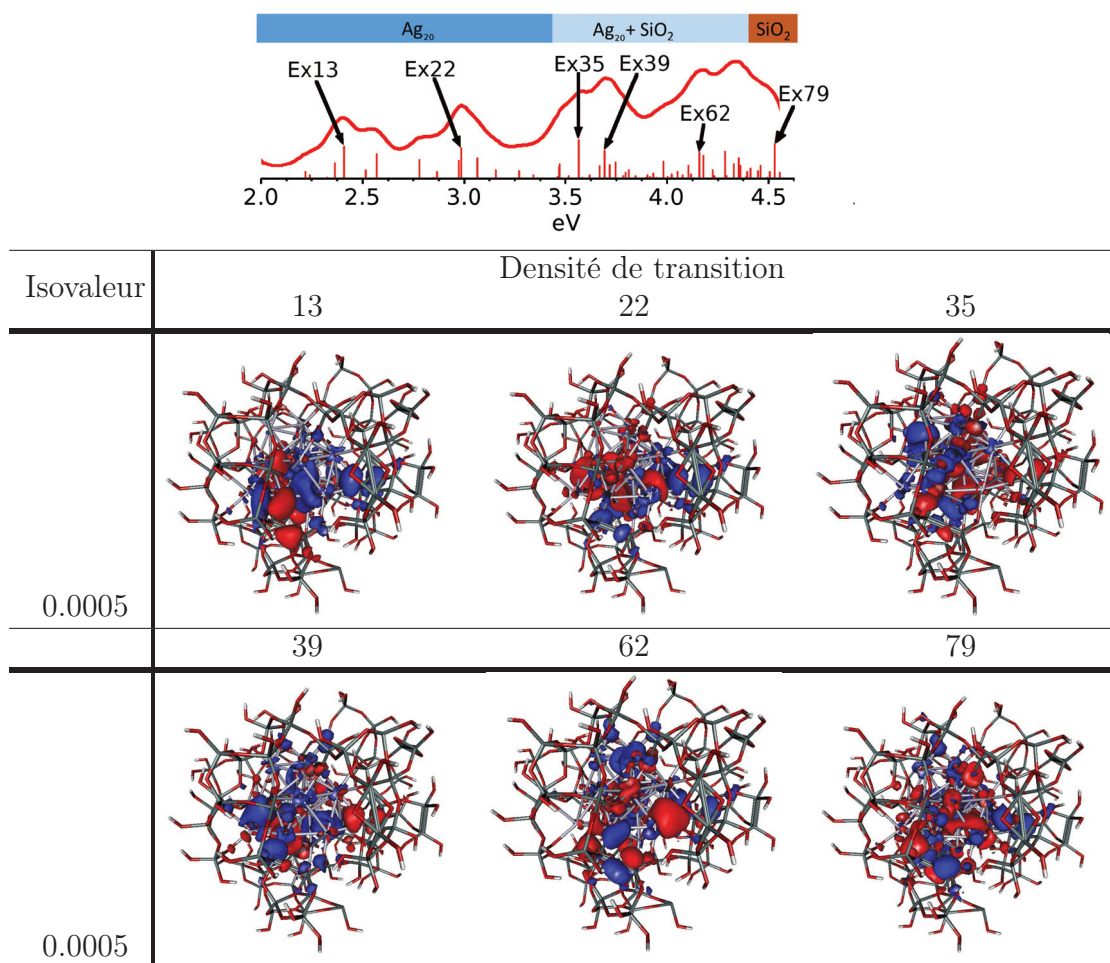
## 6.2. AGRÉGATS DANS DES MATRICES D'OXYDE

atomes de silice sont globalement inférieures à 15% avant 3.80 eV puis augmentent pour atteindre environ 25% entre 3.80 et 4.50 eV.



**FIGURE 6.19:** Densités de transition des états excités 11 (3.33 eV), 13 (3.53 eV), 23 (4.13 eV), 28 (4.30 eV), 41 (4.80 eV), et 82 (5.40 eV) de l'agrégat  $\text{Ag}_8$  dans la silice saturée. Le bandeau situé en haut du spectre indique quels atomes contribuent aux excitations à une énergie donnée.

Les analyses réalisées sur des agrégats d'argent dans une silice saturée et relaxée permettent d'identifier quelques transitions au caractère plasmonique sur  $\text{Ag}_8$  mais pas sur  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice. Cela provient du fait que la structure géométrique de  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice est moins bien relaxée que  $\text{Ag}_8$  dans la silice. L'optimisation de la géométrie doit être très poussée afin de modéliser correctement la silice, et pour  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice, les coûts liés à l'optimisation ne nous ont pas permis d'atteindre un niveau de relaxation optimal. Comme en attestent les spectres expérimentaux présentés dans la figure 6.12, la résonance plasmon d'agrégats dont le diamètre varie de 0.5 à 0.9 nm, soit composés d'une dizaine à une quarantaine d'atomes, est peu intense. Il semblerait que les interactions entre la silice et l'agrégat empêche le développement d'une réponse plasmonique sur les petits agrégats, ce qui est cohérent avec nos calculs réalisés sur  $\text{Ag}_8$  et sur  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice.



**FIGURE 6.20:** Densités de transition des états excités 13 (2.41 eV), 22 (2.99 eV), 35 (3.57 eV), 39 (3.69 eV), 62 (4.16 eV), et 79 (4.54 eV) de l'agrégat  $\text{Ag}_{20}$  dans la silice saturée. Le bandeau situé en haut du spectre indique quels atomes contribuent aux excitations situées à une énergie donnée.

Pour clôturer ce chapitre, rappelons que nous avons vu que les petits agrégats d'argent peuvent s'oxyder. Les atomes d'oxygène se placent préférentiellement à la surface, et attire une charge. Les atomes d'oxygène causent un élargissement important de la bande plasmon par rapport à la réponse d'agrégats purs. Nous avons également vu qu'il était possible de modéliser la réponse optique d'agrégats dans de la silice en saturant les atomes d'oxygène avec des hydrogènes, les atomes de silicium avec des hydroxyles, et en optimisant finement les géométries avec la même fonctionnelle que celle utilisée pour le calcul de spectres, ce qui induit des temps de calculs très long (car les calculs avec  $\omega\text{B97x}$  sont lourds et la convergence de la géométrie est lente).

## 6.3 Références

- [1] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon. Optical properties of  $(\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x})_n$  clusters embedded in alumina : Evolution with size and stoichiometry. *Physical Review B*, 64(8) :085407, 2001.
- [2] E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of noble metal clusters as a function of the size : comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(4) :514–523, 2006.
- [3] L. Genzel, T. P. Martin, and U. Kreibig. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 21(4) :339–346, 1975.
- [4] V. Bonačić-Koutecký, M. Boiron, J. Pittner, P. Fantucci, and J. Koutecký. Structural and optical properties of small oxygen-doped- and pure-silver clusters. *The European Physical Journal D*, 9(1) :183–187, 1999.
- [5] Y. Wang and X-G. Gong. First-principles study of small oxidized silver clusters. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(8) :5500–5506, 2010.
- [6] M. Schmidt, A. Masson, and C. Bréchnignac. Oxygen and silver clusters : transition from chemisorption to oxidation. *Physical Review Letter*, 91 :243401, 2003.
- [7] S. Klacar, A Hellman, I. Panas, and H. Grönbeck. Oxidation of small silver clusters : A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(29) :12610–12617, 2010.
- [8] Alan E. Reed, Robert B. Weinstock, and Frank Weinhold. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83(2) :735–746, 1985.
- [9] M-S Liao, J. D. Watts, and M-J Huang. Theoretical comparative study of oxygen adsorption on neutral and anionic  $\text{Ag}_n$  and  $\text{Au}_n$  clusters ( $n = 2-25$ ). *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(38) :21911–21927, 2014.
- [10] A. Hilger, N. Cüppers, M. Tenfelde, and U. Kreibig. Surface and interface effects in the optical properties of silver nanoparticles. *European Physical Journal D*, 10(1) :115–118, 2000.
- [11] N. Troc. *Étude des propriétés optiques de nanoparticules d'argent sondées par spectroscopies optique et électronique*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2016.
- [12] A. Hilger U. Kreibig H. Hövel, S. Fritz and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances : bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 48(24) :18178–18188, 1993.

- 
- [13] C. Yu, R. Schira, H. Brune, W. Harbich, B. von Issendorff, and F. Rabilloud. Optical properties of size selected neutral Ag clusters : electronic shell structures and the surface plasmon resonance. *Nanoscale*, 10(44) :20821–20827, 2018.
- [14] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8) :2999–3094, 2005.
- [15] M. Vollmer. U. Kreibig. *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.
- [16] A. C. Ngandjong, C. Mottet, and J. Puibasset. Influence of the silica support on the structure and the morphology of silver nanoparticles : a molecular simulation study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(15) :8323–8332, 2016.



# Conclusion

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps pour modéliser la réponse optique d'agrégats d'argent composés de 8 à 147 atomes d'argent nus ou environnés.

Nous avons montré qu'il était possible de calculer les spectres d'absorption d'agrégats d'argent en phase gazeuse avec une grande précision en utilisant des fonctionnelles qui contiennent une partie d'échange Hartree-Fock croissante avec la distance (fonctionnelles de type Range-Separated Hybrid). La comparaison des spectres d'absorption expérimentaux et théoriques permet de discriminer certains isomères de petite taille. Pour les agrégats composés de plusieurs dizaines d'atomes, les variations de réponse optique causées par une isomérisation restent faibles si on considère des structures quasi-sphériques. Nous avons vu que le modèle en couches est pertinent pour les métaux nobles, et que nos calculs permettent de retrouver le remplissage électronique déterminé expérimentalement. Nous avons montré que les variations de la position des résonances plasmon sur les agrégats composés de quelques dizaines d'atomes d'argent est liée au remplissage en couches électroniques.

Nous avons vu qu'en TDDFT, les excitations plasmoniques se distinguent des excitations individuelles par le fait qu'elles dépendent fortement des interactions entre électrons et ainsi du couplage entre les différentes mono-excitations impliquées dans une transition donnée. Nous avons montré que les excitations intenses calculées sur des agrégats d'argent composés de 20 à 147 atomes ont un caractère plasmonique marqué. Les différentes représentations des excitations plasmoniques des agrégats  $\text{Ag}_n$ , avec  $n$  compris entre 20 et 147, montrent que ces excitations impliquent principalement les électrons de valence et sont décrites comme des oscillations de ces électrons le long d'une direction donnée. Nous avons vu que les atomes situés à l'intérieur des agrégats sont responsables de l'apparition d'un peigne de pics dans la bande d'absorption principale. Nous avons enfin montré que, contrairement à l'argent, des agrégats composés de 55 atomes de cuivre et d'or n'ont pas de réponse plasmonique.

Nous avons, dans le cadre d'une collaboration avec l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, proposé une méthode permettant de reproduire la réponse optique d'agrégats encapsulés dans des matrices de gaz rare solides. Nous avons modélisé ces matrices

en entourant les agrégats métalliques d'atomes de gaz rare traités explicitement et en plaçant ces systèmes dans des cavités entourées d'un milieu continu polarisable. Cette méthode permet d'obtenir des spectres d'absorption en très bon accord avec les données expérimentales. Pour les agrégats contenant entre 20 et 92 atomes d'argent, les matrices de gaz rare induisent un décalage uniforme des réponses optiques vers les basses énergies. Pour les plus petits agrégats le confinement des électrons a un effet important, chaque transition subit un décalage différent, et les transitions mesurées dans des matrices de néon peuvent se situer à plus hautes énergies que celles que l'on obtiendrait en phase gaz. L'approche que nous proposons permet de reproduire les spectres expérimentaux d'agrégats d'argent composés de 8 à 92 atomes dans des matrices de néon, d'argon, de krypton et de xénon avec une grande précision.

Nous avons vu que les agrégats d'argent composés de quelques atomes ou quelques dizaines d'atomes peuvent être oxydés. Les atomes d'oxygène se placent préférentiellement à la surface, et attirent une charge. L'oxygène ajoute de nouvelles orbitales hybridées dans la couche de valence et de conduction de l'argent causant un élargissement important de la bande d'absorption principale par rapport à la réponse d'agrégats purs. L'élargissement de la bande d'absorption principale et la perte du caractère plasmonique des excitations sont plus marqués lorsque les atomes d'oxygène abaissent drastiquement le degré de symétrie de l'agrégat. Nous avons étudié, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe Agrégats et Nanostructures de l'ILM, les effets induits par une matrice de silice sur la réponse optique des agrégats. Il est possible de calculer la réponse optique d'agrégats dans de la silice en saturant les atomes n'ayant pas le bon nombre de coordination, et en optimisant finement la structure géométrique. Nos calculs montrent que la présence d'une matrice de silice perturbe le développement d'une réponse plasmonique sur les agrégats de petite taille.

Plusieurs sujets d'étude peuvent être développés à la lumière de ce manuscrit. La méthodologie présentée afin de prendre en compte les effets des matrices de silice sur la réponse optique d'agrégats d'argent peut être adaptée pour modéliser des agrégats déposés sur des substrats d'oxyde. Le coût de calcul pour les systèmes environnés devient rapidement très important. Développer une méthodologie permettant de sélectionner a priori les orbitales actives pourrait se révéler efficace pour traiter ces systèmes. Il serait également intéressant de réaliser des études systématiques sur les propriétés optiques des agrégats de cuivre et d'or afin de mieux caractériser le phénomène de plasmon et le développement d'une réponse plasmonique sur ces systèmes. Il serait souhaitable de faire des études sur les propriétés d'alliages, avec des métaux nobles, avec de l'argent et des éléments alcalins, mais aussi avec de l'argent et de l'aluminium. L'aluminium est en effet un élément très abondant ce qui le rend très intéressant pour le développement d'applications bon marché. Une partie importante des résultats expérimentaux sont obtenus à température ambiante. L'étude des effets de la température sur la réponse optique des agrégats constitue une piste intéressante pour faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux. Enfin, il serait souhaitable de pouvoir de sonder les propriétés optiques d'agrégats d'argent à l'aide d'autres méthodes de calcul, comme les méthodes basées sur les fonctions de Green, ou l'équation de Bethe-Salpeter. Cela serait un moyen d'accéder à encore plus d'informations sur la réponse optique ces systèmes.