

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des Sciences  
Département de physique  
Laboratoire des Semi-Conducteurs

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

### DOCTORAT

Option: Semiconducteurs et Applications

Thème

Investigation des Effets de la Basse Dimensionnalité  
sur les Paramètres Energétiques et Acoustiques  
de Nano-Semiconducteurs

Par

Linda ACHOU

Devant le jury:

Mr. Baghdadadi CHOUIAL	Professeur	Président	Université B. M. Annaba
Mr. Abdellaziz DOGHMANE	Professeur	Directeur de thèse	Université B. M. Annaba
Mr. Athmane MEDDOUR	Professeur	Examineur	Université 08/05/45 Guelma
Mr. Houcine MERADJI	Professeur	Examineur	Université B. M. Annaba
Mr. Bouzid HADJOUJDA	Professeur	Examineur	Université B. M. Annaba

Année universitaire 2016/2017

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِثْلِهَا فِيهَا مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِيهِ  
زُجْجَةٌ الزُّجْجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ كَرَّيْبٌ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ  
يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ يَمْسَسْهُ نَارٌ نُورِ عَالَمٍ نُورِ بَعْضِ اللَّهِ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ  
وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ

سورة النور - من الآية (35) إلى الآية (36) -

*A ma famille:*

*Ma très chère Maman et mon très cher Papa :  
"Aucun mot ne saura combler l'amour, le respect  
et la reconnaissance que j'éprouve pour vous".*

*Mon cher et unique frère Imed*

*Mes chères sœurs : Samiha et Latifa*

*Ma tante Hayette, son mari Zineddine et ses  
enfants: Anfel, Afraa, Chouaib et Wala*

*Linda* 

## ***Remerciements***

A l'issue de ce long travail de recherche, je tiens à adresser mes vifs remerciements à ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail et à ceux qui prendront la peine de le juger.

Je ne saurais commencer sans exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Zahia HADJOUR (Professeur, Directrice du Laboratoire des Semi-conducteurs (LSC), Université Badji-Mokhtar), de m'avoir accueillie dans le laboratoire et pour m'avoir permise de travailler dans de bonnes conditions.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Abdellaziz DOGHMANE (Professeur, Université Badji-Mokhtar), qui m'a accordé sa confiance, soutenu et guidé. Je le remercie d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir appris à valoriser mes travaux de recherche par son exigence, ses critiques pertinentes et sa rigueur scientifique.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail en dépit des différentes responsabilités qui leur incombent et pour l'attention qu'ils ont portée au manuscrit de thèse.

La présence de Monsieur Baghdadi CHOUIAL (Professeur, Université Badji-Mokhtar), comme président dans mon jury de thèse m'honore. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

J'apprécie beaucoup l'honneur que me font Messieurs Athmane MEDDOUR (Professeur, Université 8 Mai 1945-Guelma), Houcine MERADJI (Professeur, Université Badji-Mokhtar) et Bouzid HADJOUR (Professeur, Université Badji-Mokhtar), en acceptant d'examiner ce travail.

Je veux également remercier:

Monsieur Allaoua CHIBANI (Professeur, Université Badji-Mokhtar), Monsieur Nouar TABET (Professeur, Université Hamad ben Khalifa, Doha, Qatar), Madame Wafa BENCHALEL (Maitre de conférence, Université Badji-Mokhtar), Madame Malika BENAICHE (Maitre de conférence, Université Badji-Mokhtar), Monsieur Mostafa Kerim

BENABADJI (Maitre de conférence, école préparatoire d'Oran) pour leur soutien, leurs encouragements et leurs coups de mains à chaque fois que j'en ai eu besoin.

Merci à Wahiba METIRI, Khaled CHEIKH, Souhaila GAGUI, Amel GHARRAOUI, Zakaria HADEF, Kenza Kemli, Yahia AL-SAYAD, Meryem MEKHALFA. Merci à tous les membres du laboratoire LSC.

Enfin, il ne nous est pas souvent donné l'occasion de remercier les personnes qui nous sont chères et qui ont une influence sur notre vie. Je tiens donc à adresser ici mes salutations sincères et mes remerciements à mes amis et tous les membres de ma famille.

Mes chères sœurs, mon cher frère, mes chères cousines et cousins pour leurs bonnes humeurs et leurs encouragements.

Mes amis pour leurs soutiens inconditionnels, en particulier Lamia HARBI, Meriem HAMOUD, Sana NOUACER, Amel AMARA, Inssaf ZRARA.

Enfin, je remercie mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, qui m'ont soutenue et encouragée à aller de l'avant, surtout pendant les moments les plus difficiles.

# دراسة تأثيرات الأبعاد الصغيرة على الوسائط الطاقوية و الصوتية لأنصاف النواقل النانوية

من طرف

لندة عشو

## ملخص

يهتم العمل المقدم في إطار هذه الأطروحة بدراسة تأثيرات الأبعاد النانوية على بعض المقادير الفيزيائية المميزة لخواص العناقيد الذرية و الأسلاك المتناهية الصغر. ينقسم العمل إلى قسمين منفصلين. في القسم الاول، تم تداول طاقات الارتباط الذرية المميزة لتشكل و استقرار العناقيد الذرية للسيليسيوم، الجرمانيوم، القصدير، الرصاص، الذهب، الفضة، النحاس ( $Si_n, Ge_n, Sn_n, Pb_n, C_n, Au_n, Ag_n, Cu_n$ ) بدلالة عدد ذرات العنقود ( $n$ ) في المجال [2-10] ذرة و من ثمة مقارنة منحنيات الطاقة المحسوبة نظريا في هذا العمل مع تلك المحددة تجريبيا في المراجع. أما القسم الثاني، فقد تم الاعتماد على المبادئ الأساسية للصوتيات، المحاكاة النظرية و المجهرية الصوتية، لدراسة خصائص المرونة لأسلاك ZnO و SiC/SiO<sub>2</sub> بدلالة أقطارها ( $D_{n-fil}$ ) حيث تم تحديد قيم بعض المقادير المرنة المميزة لهذه الأسلاك مثل ثوابت المرونة، السرعات الصوتية، معاملات الانعكاس ( $R(\theta)$ ، الإمضاءات الصوتية  $V(z)$ ، إضافة إلى أطياف محولة فوري السريعة (FFT). و قد استطعنا التوصل إلى النتائج التالية:

- طاقة الارتباط الذرية ( $E_b$ ) تزداد أسيا مع زيادة عدد ذرات العناقيد ( $n$ ) وفق العلاقات الآتية :

$$(E_b)_{Si} = 3.73 - 6.29 \exp(-n_{Si}/2.03)$$

$$(E_b)_{Ge} = 3.25 - 5.65 \exp(-n_{Ge}/1.83)$$

$$(E_b)_{Sn} = 2.56 - 4.35 \exp(-n_{Sn}/1.88)$$

$$(E_b)_C = 5.71 - 12.53 \exp(-n_C/1.28)$$

$$(E_b)_{Pb} = 2.19 - 3.35 \exp(-n_{Pb}/2.37)$$

$$(E_b)_{Au} = 2.39 - 3.86 \exp(-n_{Au}/2.24)$$

$$(E_b)_{Ag} = 1.94 - 4.02 \exp(-n_{Ag}/1.52)$$

$$(E_b)_{Cu} = 2.52 - 3.68 \exp(-n_{Cu}/3.15)$$

- خصائص المرونة لأسلاك ZnO تتناقص مع زيادة القطر  $D$  بموجب العلاقة :

$$A = a + b \exp(-D_{n-fil}/c)$$

- خصائص المرونة لأسلاك SiC/SiO<sub>2</sub> تزداد مع زيادة القطر على النحو التالي :

$$A = \alpha D_{n-fil}^2 + \beta D_{n-fil} + C$$

الكلمات المفتاحية: انصاف النواقل النانوية، العناقيد الذرية، الأسلاك النانوية، طاقة الارتباط الذرية، خصائص المرونة.

## Investigation des Effets de la Basse Dimensionnalité sur les Paramètres Énergétiques et Acoustiques de Nano-semiconducteurs

Par

Linda ACHOU

### Résumé

Cette thèse a pour objectif d'étudier et modéliser les effets de la basse dimensionnalité sur les paramètres énergétiques et acoustiques de nano-semiconducteurs. Elle est constituée essentiellement de deux parties distinctes. La première partie correspond à l'étude théorique des nano-clusters de Silicium, Germanium, Etain, Plomb, Carbone, Or, Argent et Cuivre ( $Si_n$ ,  $Ge_n$ ,  $Sn_n$ ,  $Pb_n$ ,  $C_n$ ,  $Au_n$ ,  $Ag_n$ ,  $Cu_n$ ), avec  $n = [2-10]$  atomes. Nous avons déterminé des relations analytiques reliant l'énergie de liaison aux nombres d'atomes,  $n$ . Nos modèles théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles. La deuxième partie a porté essentiellement sur l'analyse de l'influence des diamètres nanométriques sur certains paramètres élastiques-acoustiques (constantes élastiques, vitesses et impédances acoustiques, coefficients de réflexion, signatures acoustiques, etc.) de nanofils de : (i) ZnO et (ii) SiC/SiO<sub>2</sub>. Nous avons établi des approches prédictives des constantes acoustiques en fonction du diamètre nanométrique puis nous avons comparé le comportement nanomécanique avec celui macromécanique. On a pu déduire les résultats suivants:

- L'énergie de liaison par atome augmente avec l'augmentation de nombre d'atomes de nano-cluster ( $Si_n$ ,  $Ge_n$ ,  $Sn_n$ ,  $Pb_n$ ,  $C_n$ ,  $Au_n$ ,  $Ag_n$ ,  $Cu_n$ ) selon les relations suivantes:

$$(E_b)_{Si} = 3.73 - 6.29 \exp(-n_{Si}/2.03)$$

$$(E_b)_{Ge} = 3.25 - 5.65 \exp(-n_{Ge}/1.83)$$

$$(E_b)_{Sn} = 2.56 - 4.35 \exp(-n_{Sn}/1.88)$$

$$(E_b)_C = 5.71 - 12.53 \exp(-n_C/1.28)$$

$$(E_b)_{Pb} = 2.19 - 3.35 \exp(-n_{Pb}/2.37)$$

$$(E_b)_{Au} = 2.39 - 3.86 \exp(-n_{Au}/2.24)$$

$$(E_b)_{Ag} = 1.94 - 4.02 \exp(-n_{Ag}/1.52)$$

$$(E_b)_{Cu} = 2.52 - 3.68 \exp(-n_{Cu}/3.15)$$

- Les propriétés élastiques  $A$  ( $E$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ) de ZnO nano-fils diminuent avec l'augmentation du diamètre dans le cadre de la relation:

$$A = a + b \exp(-D_{n-fil}/c)$$

- Les propriétés élastiques  $A$  ( $E$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ,  $Z_L$ ,  $Z_T$ ,  $Z_{sol.}$ ) des nano-fils de SiC/SiO<sub>2</sub> augmentent avec l'augmentation du diamètre nanométrique de la manière suivante:

$$A = \alpha D_{n-fil}^2 + \beta D_{n-fil} + C$$

**Mots clés:** Nano-semiconducteurs, clusters, nanofils, énergie de liaison, constantes élastiques.

## Investigation of low dimensionality effects on energetic and acoustic parameters of nano-semiconductors

by

Linda ACHOU

### Abstract

This thesis concerns the investigation of the effects of low dimensionality on the binding energy and acoustic parameters of nano-semiconductors. It consists essentially of two separate parts. The first part corresponds to the theoretical study of nanoclusters ( $n \leq 10$  atom) of Silicon, Germanium, Tin, Lead, Gold, Silver and Copper ( $\text{Si}_n$ ,  $\text{Ge}_n$ ,  $\text{Sn}_n$ ,  $\text{Pb}_n$ ,  $\text{C}_n$ ,  $\text{Au}_n$ ,  $\text{Ag}_n$ ,  $\text{Cu}_n$ ). Analytical relations for binding energy dependence on small sizes were developed. The validity of these expressions was tested with good theory-experiment agreements. The second part focused on low diameter effects on elastic behavior and acoustic response (elastic constants, acoustic velocities, impedances, reflection coefficients, acoustic signatures, etc.) of two different types of nano-sized wires (ZnO and SiC/SiO<sub>2</sub>). Formulas relating diameter to such acoustic parameters, in the range  $D_{\text{wire}} \leq 100$  nm, are suggested. The following results were obtained:

- The binding energy per atom increases with increasing number of atom and the  $E_b$ - $n$  dependences of ( $\text{Si}_n$ ,  $\text{Ge}_n$ ,  $\text{Sn}_n$ ,  $\text{Pb}_n$ ,  $\text{C}_n$ ,  $\text{Au}_n$ ,  $\text{Ag}_n$  et  $\text{Cu}_n$ ) clusters could be expressed by exponential relations of the form:

$$(E_b)_{\text{Si}} = 3.73 - 6.29 \exp(-n_{\text{Si}}/2.03)$$

$$(E_b)_{\text{Ge}} = 3.25 - 5.65 \exp(-n_{\text{Ge}}/1.83)$$

$$(E_b)_{\text{Sn}} = 2.56 - 4.35 \exp(-n_{\text{Sn}}/1.88)$$

$$(E_b)_{\text{C}} = 5.71 - 12.53 \exp(-n_{\text{C}}/1.28)$$

$$(E_b)_{\text{Pb}} = 2.19 - 3.35 \exp(-n_{\text{Pb}}/2.37)$$

$$(E_b)_{\text{Au}} = 2.39 - 3.86 \exp(-n_{\text{Au}}/2.24)$$

$$(E_b)_{\text{Ag}} = 1.94 - 4.02 \exp(-n_{\text{Ag}}/1.52)$$

$$(E_b)_{\text{Cu}} = 2.52 - 3.68 \exp(-n_{\text{Cu}}/3.15)$$

- The elastic properties A ( $E$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ) of ZnO nanowires decrease with the increase of the diameter as follows:

$$A = a + b \exp(-D_{\text{wire}}/c)$$

- The changes in SiC/SiO<sub>2</sub> nanowire diameters led to an increase in elastic parameters A ( $E$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ,  $Z_L$ ,  $Z_T$ ,  $Z_{\text{sol}}$ ) such as:

$$A = \alpha D_{\text{wire}}^2 + \beta D_{\text{wire}} + C$$

**Keywords:** Nano-semiconductors, clusters, nanowires, binding energy, elastic constants.

**LISTE DES SYMBOLES**

<b>Symbole</b>	<b>Définition</b>
kg	Kilogramme
C	Coulomb
m	Mètre
$\mu\text{m}$	Micromètre
nm	Nanomètre
Å	Angstrom
a, b, c	Paramètres cristallins
d	Distance interatomique
R	Rayon atomique
c-SiO <sub>2</sub>	Dioxyde de silicium cristallin
a-SiO <sub>2</sub>	Dioxyde de silicium amorphe
N	Nombre de noyaux
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
E <sub>g</sub>	Gap
eV	electron-Volt
E <sub>b</sub> /atome	Energie de liaison par atome
at.	Atome
S/C	Semi-conducteur
n	Nombre d'atomes
n <sub>Si</sub>	Nombre d'atomes dans le cluster de silicium
Si <sub>n</sub>	Cluster de silicium avec n atomes
Ge <sub>n</sub>	Cluster de germanium avec n atomes
Sn <sub>n</sub>	Cluster d'étain avec n atomes
Pb <sub>n</sub>	Cluster de plomb avec n atomes
Au <sub>n</sub>	Cluster d'or avec n atomes
Ag <sub>n</sub>	Cluster d'argent avec n atomes
Cu <sub>n</sub>	Cluster de cuivre avec n atomes
n-particules	Nano-particules
n-tubes	Nano-tubes
n-fils	Nano-fils
n-films	Nano-films
Bases (OA)	Bases d'orbitales atomiques
exp	Exponentielle
C, $\alpha$ , $\beta$	Coefficients caractéristiques
V <sub>mov</sub>	Valeur moyenne
C <sub>mov</sub> , $\alpha_{mov}$ , $\beta_{mov}$	Valeurs moyennes des coefficients caractéristiques
CA	Cluster atomique
D <sub>wire</sub>	Diamètre de nanofil
E	Module de Young
G	Module de cisaillement
B	Module de compressibilité
$\nu$	Coefficient de Poisson
V <sub>L</sub>	Vitesse longitudinale

$V_T$	Vitesse transversale
$V_R$	Vitesse de Rayleigh
$\theta_i$	Angle d'incidence
$\theta_L$	Angle critique d'excitation des ondes longitudinales
$\theta_T$	Angle critique d'excitation des ondes transversales
$\theta_R$	Angle critique d'excitation des ondes de Rayleigh
$Z_L$	Impédance longitudinal
$Z_T$	Impédance transversal
$Z_{sol}$	Impédance dans le solide
$\rho$	Masse volumique, densité
$V_{liq}$	Vitesse des ondes dans le liquide de couplage
$R(\theta)$	Coefficients de réflexion
$V(z)$	Signature acoustique
$\Delta(z)$	Période des oscillations
FFT	Transformée de Fourier Rapide
MEMS	Système micromécanique
a, b, c	Constantes caractéristiques
A	Représentant de : E, G, B, $V_L$ , $V_T$ , $V_R$ , $\theta_L$ , $\theta_T$ , $\theta_R$
$E_{eff}$	Module de Young effectif
L	Longueur du fil
$D_s$	Diamètre extérieur du fil
$D_c$	Diamètre du noyau

**LISTE DES ACRONYMES***Fonctionnelles*

<b>Acronyme</b>	<b>Définition</b>
MP2	Møller-Plesset second order
MP4	Møller-Plesset fourth order
CCD	Coupled Cluster with double excitation
CCSD(T)	Coupled Cluster with Single excitations and Double with approximate Triple excitations
DFT	Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation
FP	Full-potential
VWN	Vosko-Wilk-Nusair
SVWN5	Refinement of VWN
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
C-A	Ceperley-Alder
CA-PZ	Ceperley-Alder with the parametrization of Perdew and Zunger
PLSD	Post Local-Spin-Density
PW-VWN	Perdew-Wang/ Vosko-Wilk-Nusair
PW	Perdew -Wang
PW92	Perdew -Wang (1992)
PZ81	Perdew-Zunger (1981)
GGA	General Gradient Approximation
PW91	Perdew-Wang (1991)
BPW91	Becke (1988) and Perdew-Wang (1991)
PWB	Perdew-Wang-Becke 88
RPBE	revised Perdew-Burke-Ernzerhof
BLYP	Becke and Lee-Yang-Parr
BP86	Becke 88-Perdew 86
PW91P86	Perdew-Wang 91-Perdew 86
TPSSTPSS	Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (2003)
WC-PBE	Wu-Cohen/Perdew-Burke-Ernzerhof
B3PW91	Becke's three-parameter Perdew-Wang
B3LYP	Becke's three-parameter and Lee-Yang-Parr
DMC	Diffusoin Monte Carlo
B3P86	Becke 3-Perdew 86
HLYP	half-LYP (50% of the LYP)
TB	Tight Binding
DF-TB	Functional based density tight Binding
Nonorth.TB	Nonorthogonal tight Binding
NTB	Nonconventional tight Binding
LMTO-ASA-pp'	Linear muffin tin orbital-atomic sphere approximation-potential parameters
AM1	Austin Model 1
LJM	Li, Johnston, and Murrell
MM	Murrell-Mottram potential
EAM/VC	Embedded Atom Method developed by Voter and Chen
EAM/DBF	Embedded Atom Method developed by Foiles, Baskes, and Daw
PEF	Potential energy functions

*Bases d'orbitales atomiques*

<b>Acronyme</b>	<b>Définition</b>
aug-cc-PVTZ	Augmented correlation consistent polar valence triple zeta
cc-PVDZ	Dunning's correlation consistent polar valence double zeta
cc-PVTZ	Dunning's correlation consistent polar valence triple zeta
cc-PVTZ-pp	Dunning's correlation consistent polar valence triple zeta plus polarization
6-31 G(d)	Split valence with polarization functions
6-31G*	Valence double-zeta plus polarization functions
LMTO	Linear muffin-tin orbital
ET-QZ3p	Even Tempered-quadruple z quality with three polarization functions
DNP	Double Numerical Polarized
PW	Plane-wave
DZP	Double zeta plus polarization
TZP	Triple zeta plus polarization
TZVP	Valence triple zeta plus polarization
TZ2P	Triple zeta with 2 polarization function
DZSD	Double zeta + semi-diffuse functions
6-311++G(2d)	Split valence with diffuse function
DND	Double numerical basis including d-polarization functions
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2 double zeta
LANL2TZ(f)	Los Alamos National Laboratory 2 triple zeta uses the f polarisation functions
6-311G*	Split valence with polarization function
6-311+G(d)	Split valence with diffuse function
PAW	Projector augmented wave
USPP	Ultrasoft pseudopotentials
SDD	D95 on the first row and Stuttgart/Dresden ECP's on the remainder of the periodic table
CPE-121G	Stevens/Basch/Krauss triple-split basis ECP
SBKJC	Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari valence

## *LISTE DES FIGURES*

### *Chapitre I*

<b>Figure</b>	<b>Légende</b>	<b>Page</b>
<b>I. 1</b>	Classification des structures selon la dimension	8
<b>I. 2</b>	Publications scientifiques dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies dans le monde et en Algérie [1996-2012]	9
<b>I. 3</b>	Représentation schématique des agrégats de silicium ( $n_{Si} \leq 10$ ) purs et dopés	11
<b>I. 4</b>	Description schématique des nanofils individuels de type: (a) pur (ZnO) et (b) composite (SiC/SiO <sub>2</sub> )	13
<b>I. 5</b>	Description schématique des différentes structures de nanotubes de carbone	14
<b>I. 6</b>	Description schématique des nanofibres	14
<b>I. 7</b>	Description schématique des nano-films	15
<b>I. 8</b>	Description schématique des nano-revêtements	15
<b>I. 9</b>	Description schématique des multicouches	16
<b>I. 10</b>	Description schématique des matériaux nanocristallins	16
<b>I. 11</b>	Description schématique des matériaux nanocomposites	17
<b>I. 12</b>	Schématization des structures de bandes électroniques des conducteurs, isolants et semi conducteurs	18
<b>I. 13</b>	Représentation schématique d'un espace à trois dimensions montrant la relation entre : 0-D, 1-D, 2-D et 3-D	20
<b>I. 14</b>	Densité d'états électroniques (DOS) des nanomatériaux : 0-D, 1-D, 2-D et 3-D	21
<b>I. 15</b>	Illustration des techniques de fabrication des nanomatériaux: top-down et bottom-up	22
<b>I. 16</b>	Schéma de principe des microscopes à champ proche (SPM)	24
<b>I. 17</b>	Diagramme schématique de la partie acoustique d'un SAM	26

### *Chapitre II*

<b>Figure</b>	<b>Légende</b>	<b>Page</b>
<b>II. 1</b>	Système moléculaire constitué de N noyaux et n électrons	34
<b>II. 2</b>	Étude du comportement des matériaux à l'échelle atomique par des méthodes de simulation numérique	39
<b>II. 3</b>	Diagramme résumant la complémentarité entre les deux approches : observation et modélisation	39
<b>II. 4</b>	Récapitulation des différentes méthodes de calcul	40
<b>II. 5</b>	Taux de publications scientifiques en DFT de 1991 à 2013	53

## Chapitre III

Figure	Légende	Page
III. 1	Diagramme des méthodes computationnelles, et leurs variantes, les plus largement utilisées dans le calcul de l'énergie de liaison des clusters de $Si_n$	66
III. 2	Energies de liaison des petits agrégats de $Si_n$ ( $1 \leq n_{Si} \leq 10$ ) en fonction de nombre d'atomes calculées par les méthodes post-HF	69
III. 3	Energies de liaison des agrégats de $Si_n$ ( $1 \leq n_{Si} \leq 40$ ) en fonction de nombre d'atomes calculées par les méthodes DFT	71
III. 4	Energies de liaison des petits agrégats de $Si_n$ ( $1 \leq n_{Si} \leq 10$ ) en fonction de nombre d'atomes calculées par les méthodes DFT: (a) LDA, (b) GGA, (c) hybrides et (d) Etude comparative des méthodes DFT	73
III. 5	Etude comparative des méthodes non-empiriques: Post-HF, DFT et DMC appliqués aux petits clusters de $Si_n$	75
III. 6	Energies de liaison des petits agrégats de $Si_n$ ( $1 \leq n_{Si} \leq 10$ ) en fonction de nombre d'atomes calculées par: (a) méthodes semi-empiriques et (b) potentiel empirique LJM	77
III. 7	(a) Représentation des relations modèles obtenues, $E_b - n_{Si}$ , par les méthodes non-empiriques, semi-empiriques et empiriques ; (b) Confrontation du modèle déduit aux données expérimentales	79
III. 8	Représentation des relations modèles, $E_b - n$ , obtenues pour $Ge_n$ , $Sn_n$ , $Pb_n$ , et $C_n$ . Pour comparaison, la relation $E_b - n_{Si}$ (Eq. III. 11) est tracée sur la même figure	81
III. 9	Effets du nombre d'atomes ( $n \leq 10$ ) sur l'énergie de liaison des nanoclusters des éléments tétravalents à partir des relations déduites et des données expérimentales dans la littérature: (a) pour le nano-Ge, (b) nano-Sn et (c) nano-C.	82
III. 10	Représentation des relations modèles, $E_b - n$ , obtenues pour $Au_n$ , $Ag_n$ et $Cu_n$	83

## Chapitre IV

Figure	Légende	Page
IV. 1	Diagramme des méthodes théoriques/expérimentales les plus largement utilisées dans le calcul/mesure de module de Young, E, de ZnO nanofils	87
IV. 2	Influence du diamètre de ZnO nanofils sur le module de Young : (i) calculé par MD et (ii) mesuré par: systèmes MEMS, CR-AFM, NI-TEM, SEM, AFM Cantilever in situ SEM	90
IV. 3	Influence du diamètre ( $1 \text{ nm} \leq D_{\text{wire}} \leq 90 \text{ nm}$ ) de ZnO nanofils sur : (a) $R(\theta)$ : amplitude et phase et (b) $V(z)$ avec les spectres de FFT	93
IV. 4	Influence du diamètre de ZnO nanofils sur : (a) constantes élastiques: E, B et G et (b) vitesses acoustiques: $V_L$ , $V_T$ et $V_R$	94
IV. 5	Description schématique des nanofils de type composite (SiC/SiO <sub>2</sub> )	96
IV. 6	Influence du diamètre ( $51 \text{ nm} \leq D_{\text{wire}} \leq 190 \text{ nm}$ ) de SiC/SiO <sub>2</sub> nanofils sur $R(\theta)$ : (a) amplitude et (b) phase	98
IV. 7	Influence du diamètre ( $51 \text{ nm} \leq D_{\text{wire}} \leq 190 \text{ nm}$ ) de SiC/SiO <sub>2</sub> nanofils sur : (a) les signatures acoustiques et (b) leurs spectres FFT	98
IV. 8	Influence du diamètre de SiC/SiO <sub>2</sub> nanofils sur le module de Young, E, ainsi que nos paramètres calculés: module de cisaillement, G, et module de compressibilité, B	100
IV. 8	Influence du diamètre de SiC/SiO <sub>2</sub> nanofils sur : (a) les vitesses et (b) les impédances acoustiques	101

**LISTE DES TABLEAUX***Chapitre I*

Tableau	Titre	Page
I. 1	Caractéristiques structurales des matériaux à l'état macroscopique	5
I. 2	Bilan avantages/inconvénients des nanomatériaux	29
I. 3	Principaux domaines d'application des nanomatériaux	30

*Chapitre III*

Tableau	Titre	Page
III. 1	Energies de liaisons calculées pour $Si_n$ ( $2 \leq n_{Si} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature	67
III. 2	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $Si_n$ calculés par les méthodes post-HF	70
III. 3	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $Si_n$ calculées par les méthodes LDA, GGA et hybrides	74
III. 4	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $Si_n$ calculées par les méthodes semi-empiriques et empiriques	76
III. 5	Représentation de toutes les relations modèles, $E_b - n_{Si}$ , obtenues par différentes méthodes	80

*Chapitre IV*

Tableau	Titre	Page
IV. 1	Constantes élastiques et vitesses acoustiques des deux formes de ZnO (nanofils et massive)	91
IV. 2	Valeurs des constantes caractéristiques de la relation $A = a + b \exp(-D_{\text{wire}}/c)$ pour tous les paramètres acoustiques	95
IV. 3	Propriétés élastiques calculées de SiC/SiO <sub>2</sub> nanofils	97
IV. 4	Valeurs des constantes caractéristiques de la relation $A = \alpha D^2 + \beta D + C$ pour tous les paramètres acoustiques	102

*Annexe A*

Tableau	Titre	Page
A. 1	Energies de liaisons calculées pour $\text{Ge}_n$ ( $2 \leq n_{\text{Ge}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature.	107
A. 2	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $\text{Ge}_n$ calculés par les méthodes LDA, GGA, hybrides et semi-empiriques.	108
A. 3	Energies de liaisons calculées pour $\text{Sn}_n$ ( $2 \leq n_{\text{Sn}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature.	109
A. 4	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $\text{Sn}_n$ calculés par les méthodes post-HF, LDA, GGA, hybrides et semi-empiriques.	110
A. 5	Energies de liaisons calculées pour $\text{C}_n$ ( $2 \leq n_{\text{C}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature.	111
A. 6	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $\text{C}_n$ calculés par les méthodes post-HF, LDA, GGA, hybrides, semi-empiriques et empiriques.	112
A. 7	Energies de liaisons calculées pour $\text{Pb}_n$ ( $2 \leq n_{\text{Pb}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature.	113
A. 8	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $\text{Pb}_n$ calculés par les méthodes post-HF, GGA et hybrides.	113

*Annexe B*

Tableau	Titre	Page
B. 1	Energies de liaisons calculées pour $\text{Au}_n$ ( $2 \leq n_{\text{Au}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature.	115
B. 2	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $\text{Au}_n$ calculés par les méthodes LDA, GGA, hybrides et empiriques	118
B. 3	Energies de liaisons calculées pour $\text{Ag}_n$ ( $2 \leq n_{\text{Ag}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature.	119
B. 4	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $\text{Ag}_n$ calculés par les méthodes LDA, GGA, hybrides, semi-empirique et empirique.	121
B. 5	Energies de liaisons calculées pour $\text{Cu}_n$ ( $2 \leq n_{\text{Cu}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature.	122
B. 6	Constantes caractéristiques $C$ , $\alpha$ et $\beta$ des agrégats de $\text{Cu}_n$ calculés par les méthodes LDA, GGA, hybrides, semi-empiriques et empiriques.	124

## TABLE DES MATIERES

Remerciement	
مُنشور	i
Résumé	ii
Abstract	iii
Liste des symboles	iv
Liste des acronymes	vi
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	x
Table des matières	xii
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Structures et phénomènes physiques à l'échelle nanoscopique</b>	
<b>I. 1. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>I. 2. Caractéristiques structurales des matériaux à l'échelle macroscopique</b>	<b>5</b>
<b>I. 3. Classification des matériaux</b>	<b>7</b>
<b>I. 4. Concepts : nanomatériaux, nanosciences et nanotechnologies</b>	<b>8</b>
<b>I. 4. 1. Nanomatériaux</b>	<b>8</b>
<b>I. 4. 2. Nanosciences</b>	<b>8</b>
<b>I. 4. 3. Nanotechnologies</b>	<b>9</b>
<b>I. 5. Classification et caractéristiques structurales des nanomatériaux</b>	<b>9</b>
<b>I. 5. 1. Nanomatériaux zéro-dimensionnels (0-D)</b>	<b>10</b>
<b>I. 5. 1. 1. Nanoclusters</b>	<b>10</b>
<b>I. 5. 1. 2. Nanoparticules</b>	<b>11</b>
<b>I. 5. 1. 3. Comparaison entre clusters, molécules et nanoparticules</b>	<b>12</b>
<b>I. 5. 2. Nanomatériaux unidimensionnels (1-D)</b>	<b>12</b>
<b>I. 5. 2. 1. Nanofils (NFs)</b>	<b>13</b>
<b>I. 5. 2. 2. Nanotubes (NTCs) et nanofibres (NFCs) de carbone</b>	<b>13</b>
<b>I. 5. 3. Nanomatériaux bidimensionnels (2-D)</b>	<b>14</b>
<b>I. 5. 4. Nanomatériaux tridimensionnels (3-D)</b>	<b>16</b>
<b>I. 6. Phénomènes physiques à l'échelle nanométrique</b>	<b>17</b>
<b>I. 6. 1. Effet de la taille</b>	<b>19</b>
<b>I. 6. 2. Rapport surface/volume (S/V)</b>	<b>19</b>
<b>I. 6. 3. Effets quantiques</b>	<b>20</b>
<b>I. 7. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux</b>	<b>21</b>
<b>I. 8. Techniques de caractérisation des nanomatériaux</b>	<b>22</b>
<b>I. 8. 1. Microscopes à champ proche</b>	<b>23</b>
<b>I. 8. 2. Microscope acoustique à balayage (SAM)</b>	<b>24</b>
<b>I. 8. 2. 1. Composants du SAM</b>	<b>25</b>
<b>I. 8. 2. 2. Mode de fonctionnement du SAM</b>	<b>26</b>
<b>I. 8. 2. 3. Principe de fonctionnement du SAM</b>	<b>27</b>
<b>I. 9. Propriétés des nanomatériaux</b>	<b>27</b>
<b>I. 9. 1. Propriétés des nanoclusters</b>	<b>27</b>
<b>I. 9. 1. 1. Propriétés énergétiques (énergie de liaison)</b>	<b>27</b>
<b>I. 9. 1. 2. Propriétés électroniques</b>	<b>28</b>
<b>I. 9. 1. 3. Propriétés magnétiques</b>	<b>28</b>

I. 9. 1. 4. Propriétés réactives	28
I. 9. 1. 5. Propriétés thermiques (point de fusion)	28
I. 9. 2. Propriétés des nanofils	29
I. 9. 2. 1. Propriétés mécaniques	29
I. 9. 2. 2. Propriétés électroniques	29
I. 10. Importances et inconvénients des nanomatériaux	29
I. 11. Applications envisageables des nanomatériaux	30
I. 12. Conclusion	30
Références	31

## Chapitre II : Méthodes de calcul de la structure électronique

II. 1. Introduction	34
II. 2. Généralités	34
II. 2. 1. Equation de Schrödinger	34
II. 2. 2. Approximation de Born et Oppenheimer	36
II. 2. 3. Spin-orbitales, produit de Hartree et déterminant de Slater	37
II. 3. Simulation et modélisation sur ordinateur	38
II. 4. Méthodes et approximations pour la solution du problème électronique	40
II. 4. 1. Méthodes non-empiriques (méthodes quantiques ou méthodes ab initio)	41
II. 4. 1. 1. Méthodes Hartree Fock (HF): Point de départ des méthodes de chimie quantique	41
II. 4. 1. 2. Base d'orbitales atomiques (bases de fonctions)	44
II. 4. 1. 3. Méthodes Post-HF: traitement de la corrélation électronique	47
II. 4. 1. 3. 1. Corrélation électronique	47
II. 4. 1. 3. 2. Méthodes post-HF	48
II. 4. 1. 4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	52
II. 4. 1. 4. 1. Taux de publications DFT	52
II. 4. 1. 4. 2. Principe de la théorie	53
II. 4. 1. 4. 3. Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation	56
II. 4. 1. 4. 4. Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	57
II. 4. 1. 4. 5. Succès et limites de la DFT	59
II. 4. 1. 5. Principaux logiciels de chimie quantique	59
II. 4. 1. 6. Méthode Monte Carlo Quantique (QMC)	60
II. 4. 2. Méthodes semi-empiriques	60
II. 4. 3. Méthodes empiriques (Potentiels)	60
II. 5. Conclusion	61
Références	62

## Chapitre III : Investigation des effets de la taille sur l'énergie de liaison des nanoclusters de Silicium et d'autres matériaux

III. 1. Introduction	65
III. 2. Effets de la taille sur l'énergie de liaison des nanoclusters de Silicium ( $\text{Si}_n$ )	65
III. 2. 1. Méthodologie et approche computationnelle	65
III. 2. 2. Résultats et discussion	66
III. 2. 2. 1. Quantification de l'effet de la taille sur l'énergie de liaison calculée par les méthodes non-empiriques	69
III. 2. 2. 1. 1. Méthodes HF et Post-HF	69
III. 2. 2. 1. 2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	70

<b>III. 2. 2. 1. 3.</b> Méthode de Monte Carlo (DMC)	75
<b>III. 2. 2. 1. 4.</b> Généralisation des méthodes non-empiriques	75
<b>III. 2. 2. 2.</b> Quantification de l'effet de la taille sur l'énergie de liaison calculée par les méthodes semi-empiriques et empiriques	76
<b>III. 2. 2. 3.</b> Détermination et confrontation du modèle $E_b-n_{Si}$ aux données Exp.	77
<b>III. 3.</b> Généralisation des effets de la taille à d'autres types de matériaux	81
<b>III. 3. 1.</b> Effets de la taille sur l'énergie de liaison des clusters des éléments tétravalents	81
<b>III. 3. 2.</b> Effets de la taille sur l'énergie de liaison des clusters des métaux nobles	83
<b>III. 4.</b> Conclusion	83
Références	

**Chapitre IV : Influence du diamètre de nanofils de ZnO et SiC/SiO<sub>2</sub> sur les différentes propriétés acoustiques**

<b>IV. 1.</b> Introduction	87
<b>IV. 2.</b> Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur les différentes propriétés acoustiques	87
<b>IV. 2. 1.</b> Méthodologie et établissement d'une approche prédictive	87
<b>IV. 2. 2.</b> Influence du diamètre de nanofils de zno sur le module de Young	87
<b>IV. 2. 3.</b> Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur les paramètres élastiques	91
<b>IV. 2. 4.</b> Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur $R(\theta)$ et $V(z)$	92
<b>IV. 2. 5.</b> Modélisation du comportement nanomécanique	94
<b>IV. 3.</b> Influence du diamètre de nanofil coaxial de SiC/SiO <sub>2</sub> sur les différentes propriétés Acoustiques	96
<b>IV. 3. 1.</b> Methodologie et procedure de calcul	96
<b>IV. 3. 2.</b> Effets du diamètre de nanofils de SiC/SiO <sub>2</sub> sur les paramètres élastiques	97
<b>IV. 3. 3.</b> Effets du diamètre de nanofils de SiC/SiO <sub>2</sub> sur $R(\theta)$ et $V(z)$	98
<b>IV. 3. 4.</b> Modélisation des paramètres acoustiques pour différents diamètres de SiC/SiO <sub>2</sub>	99
<b>IV. 4.</b> Conclusion	103
References	104
Conclusions et perspectives	105
Annexe A	107
Annexe B	115
Annexe C	128

## Introduction générale

A l'échelle microscopique, la plupart des propriétés restent pratiquement les mêmes que pour celles à plus grande échelle (échelle macro) [1]. La réduction de la taille lors du passage à l'échelle nanométrique modifie complètement le comportement du matériau [2]. Ces larges fluctuations dans les propriétés physico-chimiques en fonction de la taille sont référencées par le nom de "effet de la taille", "effet d'échelle" ou encore "effet de la basse dimensionnalité" [3]. A cette échelle de l'infiniment petit, tous les concepts sont à repenser puisque toutes les approximations sur lesquelles reposaient les phénomènes observés ne sont plus valables [4].

Le domaine de la physique des nanomatériaux est un champ d'investigation intéressant pour la compréhension des effets de la basse dimensionnalité dans les systèmes de dimensions finies, en particulier dans les nano-clusters et les nano-fils [5]. Les clusters sont des matériaux dont les dimensions sont nanométriques dans les trois directions de l'espace, ils peuvent être classés en fonction de leurs constituants aux: clusters homogènes s'ils contiennent un seul type d'atome ou hétérogènes s'ils comprennent plus d'un constituant [6]. Alors que les nano-fils sont des objets cylindriques de diamètre nanométrique et d'une longueur comprise entre quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques microns. Ils peuvent aussi être classés en fonction de leurs constituants aux: nanofils homogènes ou hétérogènes [7].

L'importance de différents types de matériaux : semi-conducteurs et métaux [Silicium (Si), Germanium (Ge), Etain (Sn), Plomb (Pb), Carbone (C), Or, (Au), Argent (Ag), Cuivre (Cu), Oxide de Zinc (ZnO), Carbure de Silicium (SiC) Dioxyde de Silicium (SiO<sub>2</sub>)] n'est plus à démontrer aujourd'hui. En particulier, leurs applications en électronique comme les transistors ou les cellules solaires sont très célèbres. Aussi les études réalisées sur des clusters de type semi-conducteur ou métal et sur des nanofils de ZnO et SiC/SiO<sub>2</sub> sont intéressantes et potentiellement utiles [8, 9].

La particularité de la physique théorique est le développement méthodologique pour proposer de nouvelles approches/modèles théoriques afin de traiter les problèmes physiques auxquels nous nous intéressons. L'effet de la basse dimensionnalité sur les propriétés du nano-système constitue à lui seul un sujet de recherche largement abordé par tous les physiciens.

Une de nos motivations est d'établir des approches théoriques pouvant servir comme un bon outil de prédiction basé sur la combinaison entre les différentes méthodes (ab initio, semi-empirique, etc.) de la littérature existante sur le sujet. Des modèles déduits sont comparés aux valeurs expérimentales lorsqu'elles existent.

Plusieurs relations analytiques, avec des approximations acceptables, ont été déterminées. La première reliant l'énergie de liaison par atome ( $E_b/at.$ ) des petits agrégats de silicium aux nombres d'atome ( $n_{Si} \leq 10$ ). D'autres reliant l'énergie de liaison par atome des petits agrégats de :  $Ge_n$ ,  $Sn_n$ ,  $Pb_n$ ,  $C_n$ ,  $Au_n$ ,  $Ag_n$  et  $Cu_n$  aux nombres d'atome ( $n \leq 10$ ). Une autre catégorie des relations reliant les constantes acoustiques de nanofils de : ZnO et SiC/SiO<sub>2</sub> aux diamètres nanométriques [10, 11].

Notre thèse se compose de deux parties, subdivisées en quatre chapitres: la première partie traite de l'effet de la basse dimensionnalité sur l'énergie de liaison de nano-clusters; la deuxième partie traite de l'effet de la basse dimensionnalité sur les paramètres acoustiques de nanofils.

Dans le premier chapitre, il s'agira de définir le sujet de cette thèse et les notions qui lui sont apparentées, autrement dit, la classification et les caractéristiques des matériaux à petite échelle, les phénomènes physiques associés et les propriétés structurales. Ces bases étant posées, nous examinerons ce qui fait la spécificité des nanomatériaux par rapport à l'état massif. Nous terminerons ce cadre générale par une présentation des différents avantages et désavantages liés aux nanomatériaux ainsi que les différentes applications envisageables.

Le chapitre II est consacré aux méthodes de calcul de la structure électronique. Il se justifie de consacrer un chapitre entier à cet aspect, car ces méthodes numériques ayant une grande influence sur la précision des résultats, le cout ou encore le temps de calcul. Nous abordons les trois grandes familles de calcul quantique : les méthodes ab-initio, les méthodes semi-empiriques et les méthodes empiriques.

Dans le chapitre suivant, nous étudions l'effet de la taille sur l'énergie de liaison des petits agrégats de silicium ( $Si_n$ ). Nous établissons une approche théorique pouvant servir comme un outil de prédiction de l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes. Nous validons notre approche théorique par comparaison avec des mesures expérimentales existantes. Nous finissons ce chapitre par une généralisation de l'étude effectuée sur les agrégats de silicium à d'autres types de nanoclusters ( $Ge_n$ ,  $Sn_n$ ,  $Pb_n$ ,  $C_n$ ,  $Au_n$ ,  $Ag_n$ ,  $Cu_n$ ).

Nous commençons le quatrième chapitre par une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus à l'aide d'un microscope acoustique à balayage (SAM) sur des nanofils semi-conducteurs (homogènes et hétérogènes) de ZnO et de SiC/SiO<sub>2</sub>. Ainsi, nous étudions l'effet de la taille sur les constantes acoustiques et nous établissons des approches prédictives "paramètre acoustique-diamètre nanométrique". Enfin, nous comparons le comportement nanomécanique avec celui macromécanique.

### Références

- [1] C. Kittel, livre "Introduction à la physique de l'état solide", Dunod, Paris, (2007).
- [2] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, chapitre 17 du livre "Introduction to Materials Science", Elsevier, (2002), pp. 421-438.
- [3] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, chapitre 1 du livre "Nanoparticle Technology", Elsevier, (2007).
- [4] R. Vajtai, chapitre 1 du livre " Nanomaterials", Springer, Berlin Heidelberg, (2013), pp. 1-36.
- [5] J. A. Blackman, chapitre 6 du livre "Metal physics", Elsevier, (2009), pp. 143-173.
- [6] M. F. Ashby, P. J. Ferreira, D. L. Schodek, chapitre 1 du livre "Nanomaterials, Nanotechnologies and Design", Elsevier, (2009), pp. 1-16.
- [7] Z. L. Wang, Z. R. Dai, R. Gao, J. L. Gole, J. Electron Microscopy 51 (2002), S79.
- [8] M. Lahmani, F. Marano, P. Houdy, Livre "Les nanosciences : nanotoxicologie et nanoéthique", Belin, Paris, (2010).
- [9] E. S. Kumar, S. Singh , M. S. R. Rao, chapitre 1 du livre "ZnO Nanocrystals and Applied Materials", Springer, India, (2014), pp. 1-38.

Cette thèse a donné lieu à des publications internationales dont:

- [10] L. Achou, A. Doghmane, Y. Al-Sayad, K. Ammiali, Z. Hadjoub, Evaluation of diameter effects of individual coaxial SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires on their acoustic parameters, International Journal of Nanoparticles 6 (2013), 143.
- [11] A. Doghmane, L. Achou, Z. Hadjoub, Determination of an analytical relation for binding energy dependence on small size silicon nanoclusters ( $n_{Si} \leq 10$  at.), Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 18 (2016), 685.

## Chapitre I

## Structures et phénomènes physiques à l'échelle nanoscopique

"وقل رب زدني علما"  
صلى الله عليه وسلم

## Plan du chapitre

I. 1. Introduction	5
I. 2. Caractéristiques structurales des matériaux à l'échelle macroscopique	5
I. 3. Classification des matériaux	7
I. 4. Concepts : nanomatériaux, nanosciences et nanotechnologies	8
I. 4. 1. Nanomatériaux	8
I. 4. 2. Nanosciences	8
I. 4. 3. Nanotechnologies	9
I. 5. Classification et caractéristiques structurales des nanomatériaux	9
I. 5. 1. Nanomatériaux zéro-dimensionnels (0-D)	10
I. 5. 1. 1. Nanoclusters	10
I. 5. 1. 2. Nanoparticules	11
I. 5. 1. 3. Comparaison entre clusters, molécules et nanoparticules	12
I. 5. 2. Nanomatériaux unidimensionnels (1-D)	12
I. 5. 2. 1. Nanofils (NFs)	13
I. 5. 2. 2. Nanotubes (NTCs) et nanofibres (NFCs) de carbone	13
I. 5. 3. Nanomatériaux bidimensionnels (2-D)	14
I. 5. 4. Nanomatériaux tridimensionnels (3-D)	16
I. 6. Phénomènes physiques à l'échelle nanométrique	17
I. 6. 1. Effet de la taille	19
I. 6. 2. Rapport surface/volume (S/V)	19
I. 6. 3. Effets quantiques	20
I. 7. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux	21
I. 8. Techniques de caractérisation des nanomatériaux	22
I. 8. 1. Microscopes à champ proche	23
I. 8. 2. Microscope acoustique à balayage (SAM)	24
I. 8. 2. 1. Composants du SAM	25
I. 8. 2. 2. Mode de fonctionnement du SAM	26
I. 8. 2. 3. Principe de fonctionnement du SAM	27
I. 9. Propriétés des nanomatériaux	27
I. 9. 1. Propriétés des nanoclusters	27
I. 9. 1. 1. Propriétés énergétiques (énergie de liaison)	27
I. 9. 1. 2. Propriétés électroniques	28
I. 9. 1. 3. Propriétés magnétiques	28
I. 9. 1. 4. Propriétés réactives	28
I. 9. 1. 5. Propriétés thermiques (point de fusion)	28
I. 9. 2. Propriétés des nanofils	29
I. 9. 2. 1. Propriétés mécaniques	29
I. 9. 2. 2. Propriétés électroniques	29
I. 10. Importances et inconvénients des nanomatériaux	29
I. 11. Applications envisageables des nanomatériaux	30
I. 12. Conclusion	30
Références	31

## I. 1. Introduction

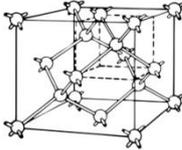
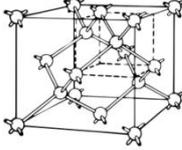
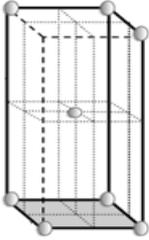
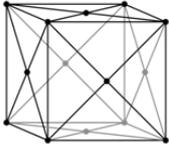
Les propriétés des atomes et des solides macroscopiques sont aujourd'hui bien connues dans de nombreux domaines. Mais il peut être intéressant d'observer l'évolution de ces propriétés en fonction du nombre d'atomes pour des structures de taille intermédiaire. C'est une manière de faire le lien entre les connaissances à petite et grande échelle.

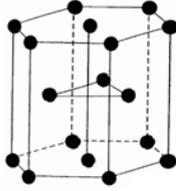
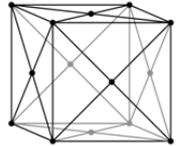
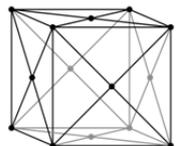
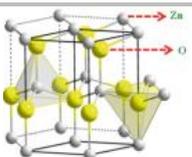
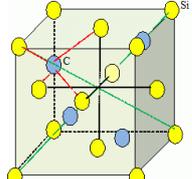
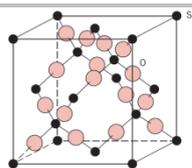
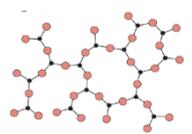
Dans ce chapitre, nous dressons un panorama complet et actuel des nanomatériaux. Toutes les notions se trouvent à peu près résumées dans la formule "smaller, faster, cheaper".

## I. 2. Caractéristiques structurales des matériaux à l'échelle macroscopique

Pour être en mesure d'utiliser un matériau de façon rationnelle, il faut connaître ses caractéristiques structurales ce qui permettra de comprendre/prédire son comportement en service. Les caractéristiques morphologiques se référant aux matériaux qui font l'objet de notre étude figurent dans le tableau suivant (tableau I. 1).

**Tableau I. 1.** Caractéristiques structurales des matériaux à l'état macroscopique [1-7] (a, b, c = paramètres cristallins; d = distance interatomique;  $R_{at.}$  = rayon atomique).

Matériaux	Type	Structure principale	Liaisons chimiques	Représentation	Paramètres structurales	Densité ( $\text{Kg m}^{-3}$ )
Silicium (Si)	S/C	Diamant	Covalente		a = 5,43 Å d = 2,35 Å $R_{at.}$ = 1,17 Å	2300
Germanium (Ge)	S/C	Diamant	Covalente		a = 5,65 Å d = 2,45 Å $R_{at.}$ = 1,22 Å	5470
Etain (Sn)	Métal	Quadratique (Sn $\beta$ )	Métallique		a = b = 6,46 Å c = 3,18 Å d = 3,075 Å $R_{at.}$ = 1,40 Å	7298
Plomb (Pb)	Métal	FCC	Métallique		a = 4,95 Å d = 3,50 Å $R_{at.}$ = 1,75 Å	11350

Carbone (C)	Isolant	Hexagonale (graphite)	covalente		$a = b = 2.46 \text{ \AA}$ $c = 6.7 \text{ \AA}$ $d = 1.42 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}} = 0.7 \text{ \AA}$	2250
Or (Au)	Metal noble	FCC	Métallique		$a = 4.08 \text{ \AA}$ $d = 2.88 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}} = 1.44 \text{ \AA}$	19300
Argent (Ag)	Metal noble	FCC	Métallique		$a = 4.08 \text{ \AA}$ $d = 2.89 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}} = 1.44 \text{ \AA}$	10500
Cuivre (Cu)	Metal noble	FCC	Métallique		$a = 3.61 \text{ \AA}$ $d = 2.56 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}} = 1.28 \text{ \AA}$	8900
Oxyde de Zinc (ZnO)	S/C II-VI	Wurtzite	Covalente, avec une contribution ionique		$a = 3,25 \text{ \AA}$ $c = 5,21 \text{ \AA}$ $d = 1.96 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}}(\text{Zn}) = 1.33 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}}(\text{O}) = 0.60 \text{ \AA}$	5605
Carbure de Silicium (SiC)	S/C	Wurtzite	Covalente, avec une contribution ionique		$a = 3.18 \text{ \AA}$ $c = 15.12 \text{ \AA}$ $d = 1.94 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}}(\text{Si}) = 1.17 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}}(\text{C}) = 0.7 \text{ \AA}$	3200
Dioxyde de silicium, (SiO <sub>2</sub> )	S/C	Cristobalite β (c-SiO <sub>2</sub> )	Covalente		$a = b = c = 7.13 \text{ \AA}$ $d = 1.61 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}}(\text{Si}) = 1.17 \text{ \AA}$ $R_{\text{at.}}(\text{O}) = 0.60 \text{ \AA}$	2200
		Amorphe (a-SiO <sub>2</sub> )				

### I. 3. Classification des matériaux

Pour mieux se repérer, les matériaux sont souvent regroupés, selon leur structure atomique, en sept grandes familles [8]:

- **Matériaux métalliques** : sont des métaux purs ou des alliages métalliques, faisant intervenir une liaison métallique. Exemples : l'or, le fer, le plomb-étain, etc.
- **Matériaux céramiques** : sont des matériaux non métalliques et non organiques de nature ionique ou covalente, obtenus par l'action de forte température et composés d'au moins deux éléments différents. Exemples : les poteries, la faïence, etc.
- **Matériaux polymères** : sont des matériaux organiques constitués de molécules formant de longues chaînes de carbone, matériaux faciles à mettre en forme. Ils se divisent en trois catégories : naturels, biopolymères, synthétiques. Exemple : le bois, la laine, la cellulose, etc.
- **Matériaux composites** : sont des assemblages de deux ou plusieurs matériaux non miscibles (matrice + renforts). Ils possèdent des propriétés les composants seuls ne l'en possèdent pas. Les composites se divisent en trois catégories : à matrice organique, à matrice céramique, à matrice métallique. Exemple : les plastiques renforcés de fibre de verre, le béton armé, etc.
- **Matériaux semi-conducteurs** : sont des matériaux électroniques qui possèdent des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des isolants. Ils existent sous deux formes : élémentaires et composés. Exemple : le silicium, l'arséniure de gallium.
- **Biomatériaux** : sont des matériaux utilisés et adaptés pour des applications médicales. Ils sont biocompatibles avec l'organisme humain ou animal. Les biomatériaux sont essentiellement en acier inoxydable, en céramique, en polymères, en titane ou d'origine naturelle.
- **Nanomatériaux** : constituent une nouvelle classe de matériaux avec des dimensions variant de 1 à 100 nm. Ils peuvent inclure toutes les classes précédentes des matériaux et se présentent sous quatre formes : 0D, 1D, 2D, 3D. Cette dernière catégorie (nanomatériaux) fera l'objet de ce chapitre.

## I. 4. Concepts : nanomatériaux, nanosciences et nanotechnologies

### I. 4. 1. Nanomatériaux

Le terme "nano" (symbole n) désigne le préfixe du système international d'unités (SI) qui représente  $10^{-9}$  (soit un milliardième de l'unité de base). Il provient du grec νανος, en alphabet latin [nanos], signifiant nain. Le nano est très utilisé en électronique dans les mesures de courant et de capacité [9].

Les nanomatériaux sont des matériaux dans lesquels une dimension au moins, telle que la densité atomique, la taille des grains, la composition chimique ou l'orientation cristallographique varie sur une échelle nanométrique comprise entre 1 et 100 nm [10] (Fig. I. 1).

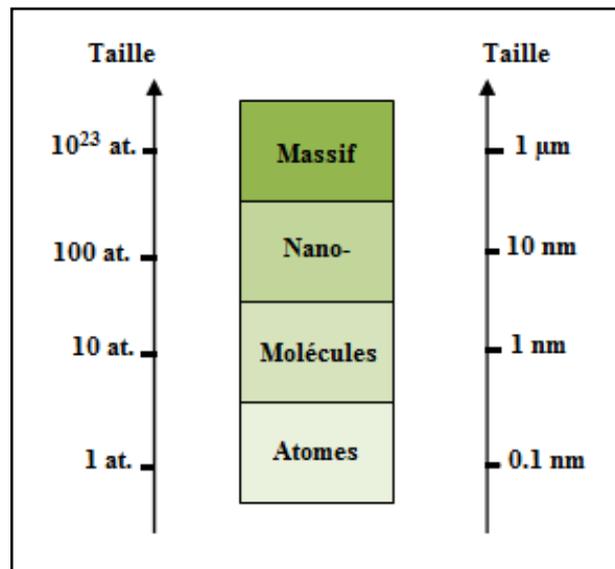


Fig. I. 1. Classification des structures selon la dimension.

### I. 4. 2. Nanosciences

Les nanosciences concernent l'étude des phénomènes observés pour des objets dont la taille est de quelques nanomètres [1-100 nm] et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique [11].

### I. 4. 3. Nanotechnologies

Les nanotechnologies signifient "ingénierie à très petite échelle". Celles-ci peuvent regrouper l'ensemble des techniques permettant de fabriquer, d'observer ou de mesurer des objets à l'échelle nanométrique [11].

Dans le secteur des nanosciences et nanotechnologies, le nombre de publications est sans cesse en croissance avec un fort taux de participation des pays européens dont l'Allemagne est le premier contributeur, suivi par l'Angleterre et la France. Ces derniers temps, la Chine connaît un progrès significatif pour le nombre annuel d'articles sur le sujet.

L'évaluation de la performance de la recherche académique algérienne dans le même domaine connaît une croissance importante depuis l'année 2008 (Fig. I. 2).

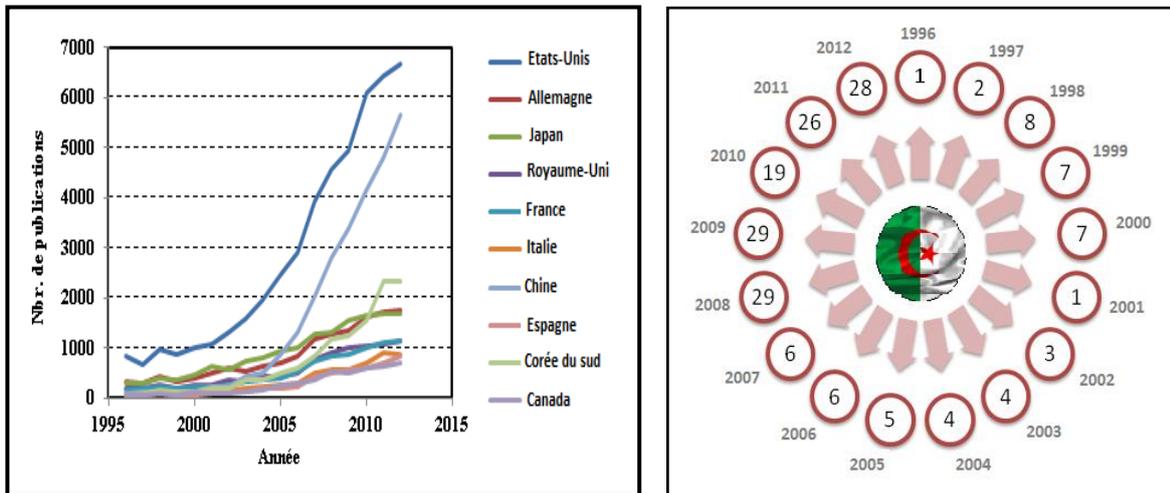


Fig. I. 2. Publications scientifiques dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies dans le monde et en Algérie [1996-2012] (sources scientifique: The SCImago Journal & Country Rank, SJR [12]).

### I. 5. Classification et caractéristiques structurales des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont divers et complexes et plusieurs considérations ont été adoptées pour les classer. On distingue, dans la littérature, la classification de Siegel [13], de Nihara [14] et celle de Gleiter [15]. Toutes ces classifications sont fondées sur le nombre de dimensions non confinées à savoir les nanomatériaux zéro-dimensionnels (0-D), unidimensionnels (1-D), bidimensionnels (2-D) et tridimensionnels (3-D)).

Cette étude se concentre sur les 0-D (particulièrement les nanoclusters) et les 1-D (particulièrement les nanofils).

### I. 5. 1. Nanomatériaux zéro-dimensionnels (0-D)

Les nanomatériaux zéro-dimensionnels (0-D) représentent la catégorie la plus clairement définie. Ils sont des matériaux dont les dimensions sont nanométriques dans les trois directions de l'espace (aucune dimension n'est supérieure à 100 nm). Dans cette classe, on retrouve les clusters (amas d'atomes, agrégats d'atomes) et les nanoparticules [16].

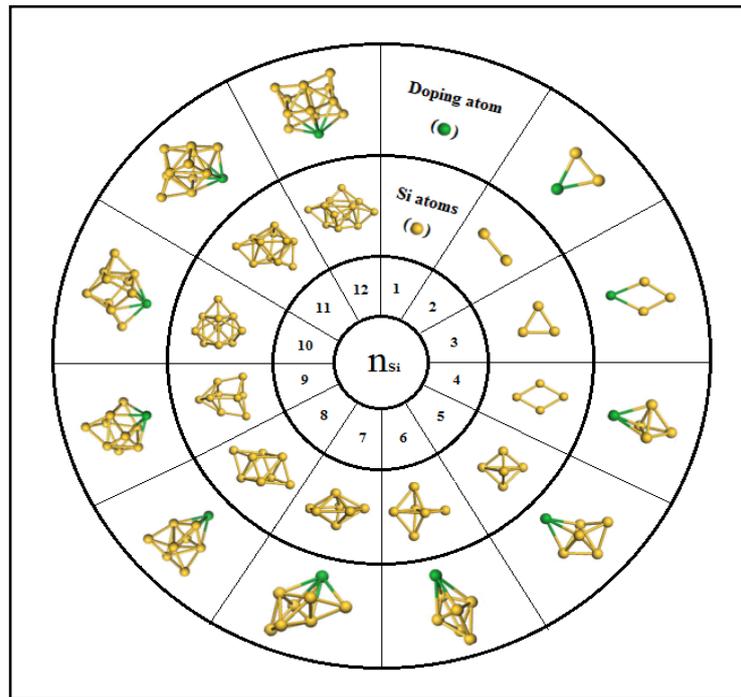
#### I. 5. 1. 1. Nanoclusters

##### A. Définition

Un cluster est défini par le dictionnaire du patrimoine américain (*American heritage dictionary*) en tant qu'assemblage d'éléments identiques ou similaires réunis. Le terme cluster peut être employé dans plusieurs domaines, dont la technologie, l'aéronautique et la génétique [17]. En physique, le mot anglais *cluster* a été introduit au début des années 1960 par le chimiste américain F. Albert Cotton pour désigner un ensemble d'atomes liés de façon suffisamment étroite pour avoir une taille intermédiaire entre une molécule et un solide massif avec des propriétés spécifiques. Plus précisément, cette définition se réfère aux composés contenant entre 3 et  $3 \times 10^7$  atomes. Cependant ces limites peuvent varier: parfois les agrégats de deux atomes sont inclus et parfois le nombre d'atomes limite est  $10^5$  [11, 17]. Il est généralement possible de classer les clusters selon leur nombre d'atomes "n" en petits clusters ( $n < 14$ ), clusters de taille moyenne ( $20 < n < 100$ ) et larges clusters ( $n > 100$ ). Ils peuvent être aussi libres (individuels), déposés sur un substrat ou enrobés dans une matrice [18].

##### B. Type de clusters

Les clusters peuvent être formés de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique et par conséquent, ils peuvent être classés en fonction de leurs constituants aux: (i) homogènes (purs, élémentaires) s'ils contiennent un seul type d'atome: clusters semiconducteurs ( $\text{Si}_n$ ,  $\text{Ge}_n$ ), clusters de métaux alcalins ( $\text{Na}_n$ ,  $\text{K}_n$ ,  $\text{Rb}_n$ ,  $\text{Cs}_n$ ,  $\text{Li}_n$ ), clusters alcalino-terreux ( $\text{Be}_n$ ,  $\text{Mg}_n$ ,  $\text{Zn}_n$ ,  $\text{Cd}_n$ ), clusters de métaux nobles ( $\text{Au}_n$ ,  $\text{Ag}_n$ ,  $\text{Cu}_n$ ), clusters de métaux de transition ( $\text{Ni}_n$ ,  $\text{Fe}_n$ ,  $\text{Co}_n$ ,  $\text{Ti}_n$ ,  $\text{V}_n$ ,  $\text{Nb}_n$ ,  $\text{Pd}_n$ ,  $\text{Pt}_n$ ) et (ii) hétérogènes (composés) s'ils comprennent plus d'un constituant: dopé par une-, deux- ou trois impuretés ( $\text{AuSi}_n$ ,  $\text{Au}_2\text{Si}_n$ ,  $\text{Au}_3\text{Si}_n$ ), oxydes métalliques ( $\text{WO}_3$ ), halogénures alcalins ( $(\text{NaCl})_4$ ), tellures de plomb ( $\text{PbTe}$ ). Ils peuvent être neutres ou chargés [11]. La Fig. I. 3 montre une représentation schématique des agrégats de silicium ( $n_{\text{Si}} \leq 12$ ) purs et dopés.



**Fig. I. 3.** Représentation schématique des agrégats de silicium ( $n_{Si} \leq 10$ ) purs et dopés.

### I. 5. 1. 2. Nanoparticules

Les nanoparticules ou les particules ultra-fines sont des assemblages de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, conduisant à des objets de dimensions nanométriques [17, 19].

Ces nanoparticules peuvent être [16]:

- Amorphes ou cristallines (monocristaux ou polycristaux);
- Homogènes ou hétérogènes;
- Métalliques, céramiques ou polymères;
- De formes très diverses (sphérique, cube, carrée, circulaire, triangulaire);
- Libres, déposées sur un substrat ou enrobées dans une matrice.

### *I. 5. 1. 3. Comparaison entre clusters, molécules et nanoparticules*

#### *A. Comparaison des clusters avec des molécules*

Malgré les similitudes apparentes, les deux types de nano-architectures, clusters et molécules, ne sont pas couverts par la même catégorie [17]. Chacun d'eux possède son propre caractère interne et externe.

Les clusters sont des éléments synthétiques, de composition et de forme géométrique variée (nombreux isomères), liés par des liaisons de type van der Waals, métallique, ionique ou covalente. En général, ils sont métastables et coalescents mais peuvent être considérés comme stables dans le vide ou dans un environnement inerte. Quant aux molécules, ils sont bien disponibles dans la nature, de taille et de composition fixe (très peu d'isomères), liées principalement par des liaisons covalente ou ionique. Ils sont stables et non coalescentes dans l'environnement ambiant.

#### *B. Comparaison des clusters avec des nanoparticules*

L'importante différence entre les clusters et les nanoparticules apparaît au niveau de la taille de la structure. La taille des nanoclusters peut être contrôlée avec une grande précision (un atome à un moment) contrairement aux nanoparticules où la taille ne peut pas être déterminée avec la même précision [17].

### *I. 5. 2. Nanomatériaux unidimensionnels (1-D)*

Les nanomatériaux unidimensionnels sont des matériaux dont l'une des dimensions est en dehors de l'échelle nanométrique (la section est nanométrique, tandis que la longueur est supérieure à 100 nm). On inclut dans cette catégorie les nanofils, les nanotubes, les nanofibres, les nanotiges, les nanocables, etc. [16].

Ces nanomatériaux peuvent être [16]:

- Amorphes ou cristallins (monocristaux ou polycristaux);
- Homogènes ou hétérogènes;
- Individuels ou intégrés dans une matrice;
- Métalliques, céramiques ou polymères.

### I. 5. 2. 1. Nanofils (NFs)

#### A. Définition

Le terme de nanofil définit un objet cylindrique de diamètre nanométrique et d'une longueur comprise entre quelques centaines de nm jusqu'à quelques microns [20].

#### B. Type de nanofils

Tout comme les clusters, les nanofils peuvent être formés de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique et classés en fonction de leurs constituants aux: (i) homogènes (Ex : nanofils de ZnO) et (ii) hétérogènes (Ex : nanofils composites de SiC<sub>cœur</sub>/SiO<sub>2</sub> coquille) [21, 22] (Fig. I. 4).

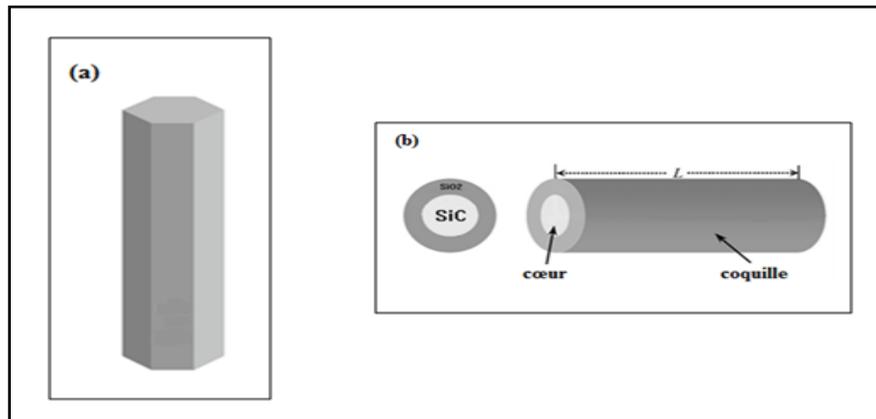


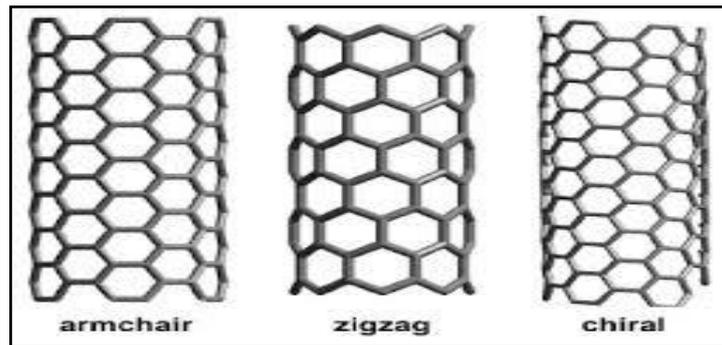
Fig. I. 4. Description schématique des nanofils individuels de type: (a) pur (ZnO) et (b) composite (SiC/SiO<sub>2</sub>).

### I. 5. 2. 2. Nanotubes (NTCs) et nanofibres (NFCs) de carbone

D'autres types de nanomatériaux à 1-D à savoir les nanotubes de carbone (NTCs) et les nanofibres de carbone (NFCs) sont bien résumés ci-dessous.

#### A. Nanotubes

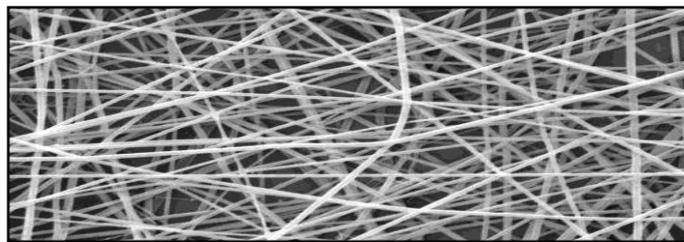
Un nanotube de carbone (NTC) est un objet tubulaire creux avec un diamètre nanométrique et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Il est constitué d'un feuillet de graphite enroulé sur lui-même de façon à former un cylindre fermé aux deux extrémités par deux demi-fullerènes. Ils peuvent être roulés différemment, formant des structures zigzag, chiral et armchair. Ils peuvent être monoparois (monofeuillet, SWCNT) ou multiparois (multifeuillets, MWCNT) (Fig. I. 5) [9, 16].



*Fig. I. 5. Description schématique des différentes structures de nanotubes de carbone.*

### *B. Nanofibres*

Un nanofibre de carbone (NFC) est une nanostructure cylindrique avec des couches de graphène empilées disposées comme des cônes, des tasses ou des plateaux. Il a un diamètre inférieur à 100 nm. Dans l'industrie textile, ce diamètre est souvent étendu aux valeurs aussi grandes que 1000 nm (Fig. I. 6) [9, 16].



*Fig. I. 6. Description schématique des nanofibres.*

### *I. 5. 3. Nanomatériaux bidimensionnels (2-D)*

Les nanomatériaux bidimensionnels sont des matériaux dont l'une des dimensions (l'épaisseur) est nanométrique et les deux autres dimensions sont supérieures à 100 nm. Les nanomatériaux à 2-D se présentent sous forme de plaques, comprenant les nanocouches, les nanofilms, les nanorevêtements et les multicouches.

Ces nanomatériaux peuvent être [16]:

- Amorphes ou cristallins;
- De composition chimique très diverse (métallique, céramique ou polymère);
- Utilisés comme une seule couche ou comme une structure multicouche;
- Déposés sur substrat.

Les différentes formes de nanomatériaux à 2-D sont:

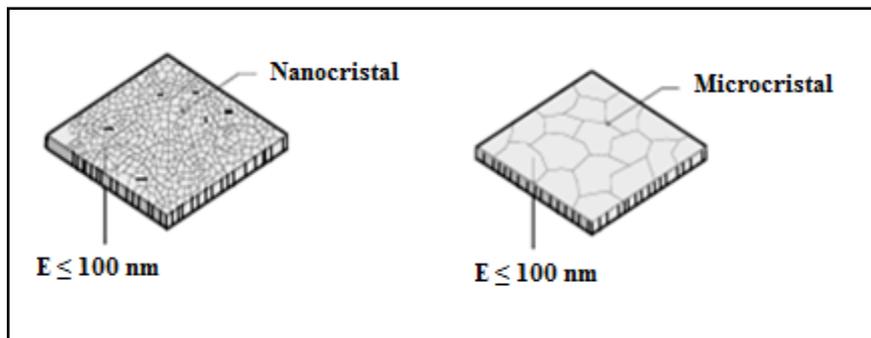
### *A. Nano-couches*

C'est le cas le plus simple d'un nanomatériau bidimensionnel, avec une épaisseur  $\leq 100$  nm et une longueur et une largeur  $> 100$  nm [9, 16].

### *B. Nano-films*

Ils existent sous deux formes:

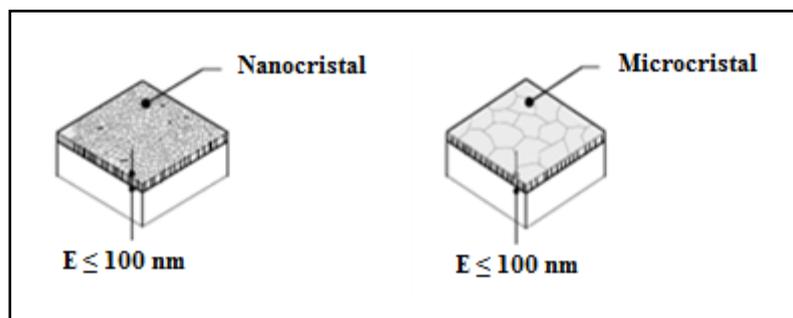
- Film nanocristallin avec une épaisseur et une structure interne  $\leq 100$  nm.
- Film nanocristallin avec une épaisseur  $\leq 100$  nm et une structure interne à l'échelle de  $\mu\text{m}$  (Fig. I. 7) [9, 16].



*Fig. I. 7. Description schématique des nano-films.*

### *C. Nano-revêtements*

Ce sont des structures avec une épaisseur nanométrique et une structure interne à l'échelle nanométrique ou microscopique, déposés sur un substrat ou support de toute dimension (Fig. I. 8) [9, 16].



*Fig. I. 8. Description schématique des nano-revêtements.*

#### D. Multicouches

Ce sont des empilements de nanofilms (Fig. I. 9) [9, 16].

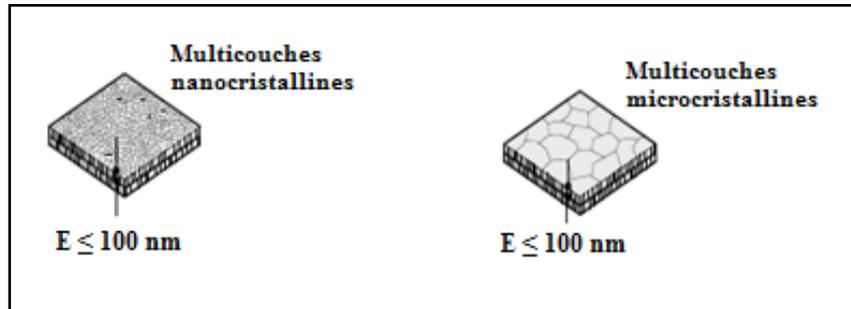


Fig. I. 9. Description schématique des multicouches.

#### I. 5. 4. Nanomatériaux tridimensionnels (3-D)

Les nanomatériaux tridimensionnels, aussi connus sous le nom de nanomatériaux massifs, sont des matériaux dont toutes les dimensions sont supérieures à 100 nm. Ce type comprend les matériaux nanocristallins et les matériaux nanocomposites [16].

#### A. Matériaux nanocristallins

Ce sont des solides macroscopiques constitués de nanocristaux ou des nanograins (Fig. I. 10) [9, 16].

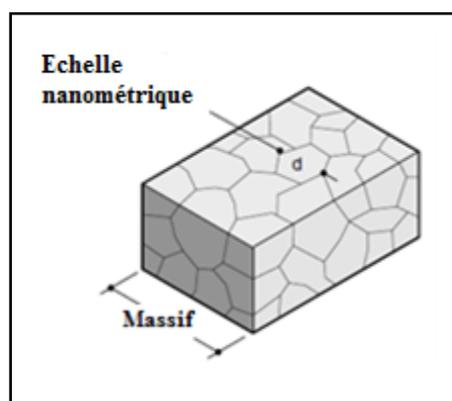


Fig. I. 10. Description schématique des matériaux nanocristallins.

### B. Matériaux nanocomposites

Ce sont des matériaux constitués de plusieurs composants et qui possèdent des propriétés qu'aucun de ses constituants ne posséderait seul. Des nano-objets (n-particules, n-tubes, n-fils, n-films) sont incorporés dans une matrice macroscopique pour lui apporter une nouvelle fonctionnalité ou pour modifier ses propriétés physiques (Fig. I. 11) [9, 16].

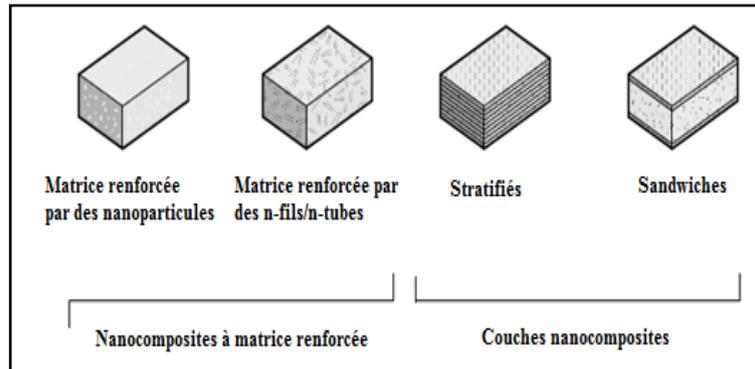


Fig. I. 11. Description schématique des matériaux nanocomposites.

### I. 6. Phénomènes physiques à l'échelle nanométrique

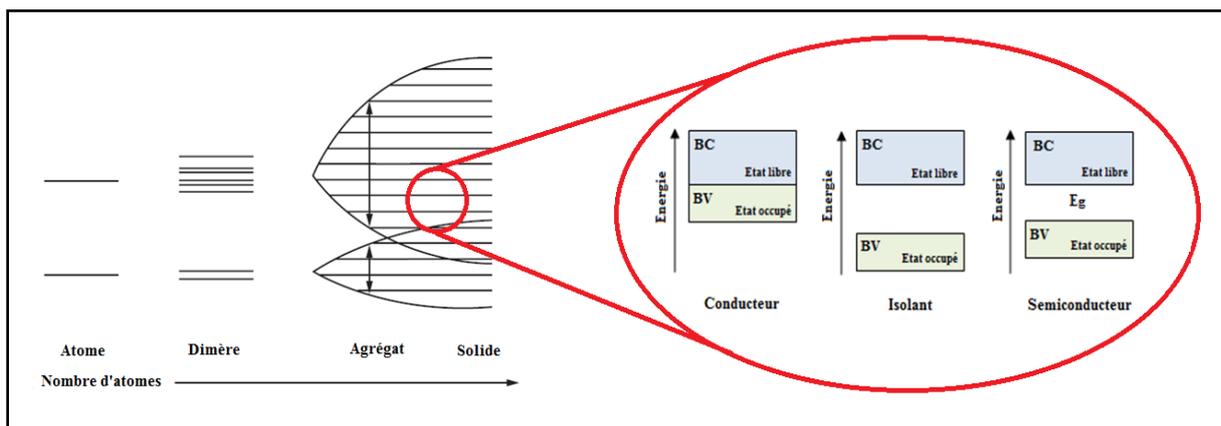
Toute la physique des matériaux repose sur la possibilité de contrôler le comportement des électrons dans les solides. Une meilleure compréhension de ces phénomènes physiques nécessite une bonne présentation de la théorie des bandes qui gouverne la notion d'électrons et de trous et les populations de ces deux types de porteurs dans les bandes de valence et de conduction.

Dans un atome isolé, l'énergie des électrons ne peut posséder que des valeurs discrètes et bien définies. Lorsque l'on rapproche deux atomes identiques, les niveaux énergétiques discrets de leurs électrons se scindent en deux sous l'interaction réciproque des deux atomes.

Dans un solide, les niveaux énergétiques se scindent en  $N$  niveaux. Ces  $N$  niveaux sont très proches les uns des autres, ils forment deux bandes continues appelées bande de conduction, BC, et bande de valence, BV, séparées par des bandes interdites appelées gap d'énergie ( $E_g$ ) inaccessibles aux électrons. Les électrons du solide se répartissent dans les niveaux d'énergie autorisés (permises, BC et BV). Cette répartition dépend de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac.

Lorsque la température tend vers 0 Kelvin, on distingue donc trois cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap (Fig. I. 12):

- **Premier cas:** la bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est isolant.
- **Deuxième cas:** la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur.
- **Troisième cas:** lorsque le gap est nul, la bande de conduction est obligatoirement non vide, puisque dans ce cas les deux bandes "partagent" leurs électrons, et le solide est conducteur [23].



*Fig. I. 12. Schématisation des structures de bandes électroniques des conducteurs, isolants et semi conducteurs.*

### I. 6. 1. Effet de la taille

La réduction de la taille lors du passage à l'échelle nanométrique modifie complètement le comportement du matériau [24]. Ces larges fluctuations dans les propriétés physico-chimiques en fonction de la taille sont référencées par le nom de "effet de la taille" ou "effet d'échelle" [19].

A cette échelle de l'infiniment petit, tous les concepts sont à repenser puisque toutes les approximations sur lesquelles reposaient les phénomènes observés ne sont plus valables [25].

La réduction de la taille engendre plusieurs changements: un rapport surface/volume(S/V) beaucoup plus important, un confinement atomique très important et une prédominance des effets quantiques [24].

### I. 6. 2. Rapport surface/volume (S/V)

La poursuite de la réduction de la dimensionnalité entraîne l'augmentation du rapport S/V. Par conséquent, les effets de surface (l'activité surfacique) ne sont plus négligeables vis-à-vis de ceux du volume [11].

Si l'on schématise les nanofils par un cylindre, de diamètre  $d$  et de longueur  $L$ , leur surface  $S$  est donnée par la relation:

$$S = \pi d L \quad (\text{I. 1})$$

Tandis que leur volume  $V$  est:

$$V = \pi d^2/4 L \quad (\text{I. 2})$$

Ainsi, le rapport surface sur volume  $R$  varie de façon inversement proportionnelle au diamètre du nanofil concerné:

$$R = S/V = 4/d \quad (\text{I. 3})$$

Aussi, pour deux nanofils de diamètres respectifs, par exemple,  $d_1 = 50$  nm et  $d_2 = 500$  nm,

$$d_1 = d_2/10 \quad (\text{I. 4})$$

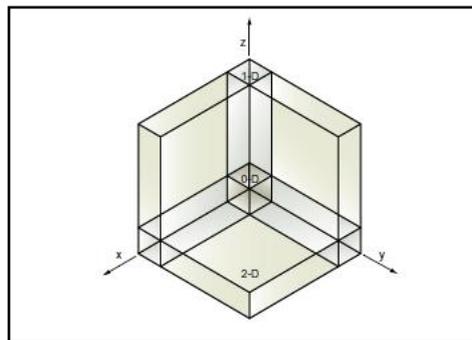
avec :  $R_1 = 10 R_2$

Le ratio S/V est donc très favorable pour le fil du plus petit diamètre [20].

### I. 6. 3. Effets quantiques

Les effets quantiques (confinement quantique des porteurs) apparaissent dans les structures dont la taille nanométrique est comparable avec la longueur d'onde de *De Broglie* de l'électron. Si le mouvement des porteurs n'est limité que dans une seule direction ( $z$ ) en laissant le mouvement libre dans les deux autres directions ( $x$  et  $y$ ), on parle de gaz d'électrons bidimensionnels (GE2D). Le confinement dans deux directions ( $y$  et  $z$ ) avec un mouvement libre dans la direction ( $x$ ) entraîne l'existence de gaz d'électrons unidimensionnels (GE1D). Enfin, si les porteurs sont confinés dans les trois directions en même temps ( $x, y, z$ ), il s'agit de gaz d'électrons zéro dimensionnels (GE0D) (Fig. I. 13) [26].

La chance d'observer un confinement électronique dans les nanomatériaux dépend de plusieurs conditions: la méthode physique appliquée, la température, le type de métal et enfin le milieu entourant [27].



**Fig. I. 13.** Représentation schématique d'un espace à trois dimensions montrant la relation entre : 0-D, 1-D, 2-D et 3-D [26].

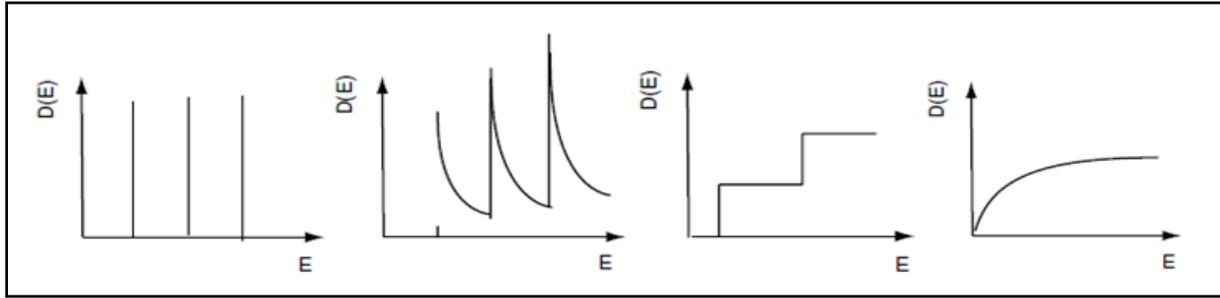
Les états électroniques (densité d'états, DOS) se réduisent jusqu'au moment où ils forment une ensemble discrète.

Pour 0-D: la DOS est décrite par les niveaux d'énergie discrets;

Pour 1-D: la DOS correspond à l'hyperbole;

Pour 2-D: la DOS a le profil en marche d'escalier;

Pour 3-D: la DOS représente un régime classique de la matière condensée où les états sont continus [24] (Fig. I. 14).



**Fig. I. 14.** Densité d'états électroniques (DOS) des nanomatériaux : 0-D, 1-D, 2-D et 3-D [16, 25].

Dans ces systèmes, les états de l'énergie peuvent être écrits:

$$E_n (0-D) = [\pi^2 \hbar^2 / 2mL^2] (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (I. 5)$$

$$E_n (1-D) = [\pi^2 \hbar^2 / 2mL^2] (n_x^2 + n_y^2) \quad (I. 6)$$

$$E_n (2-D) = [\pi^2 \hbar^2 / 2mL^2] (n_x^2) \quad (I. 7)$$

où  $h = \hbar/2\pi$  est la constante de Planck;  $m$  est la masse de l'électron;  $L$  est la largeur de la barrière potentielle;  $n_x, n_y, n_z$  sont les principales nombres quantiques dans les trois dimensions  $x, y, z$ .

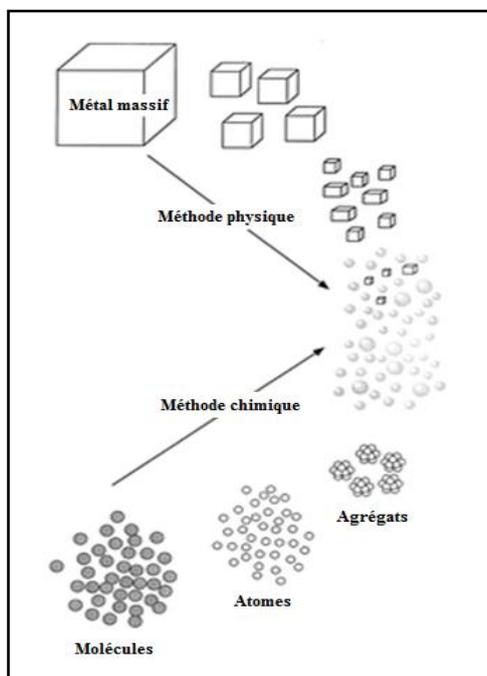
### I. 7. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

Il existe actuellement plusieurs procédés de fabrication des nanomatériaux qui sont classés par "The Royal Society and The Royal Academy of Engineering" [24] selon deux approches traditionnellement opposées: top-down et bottom-up.

Dans l'approche top-down dite descendante, on cherche toujours à miniaturiser les structures existantes. On commence par le matériau massif et on décompose la microstructure en nanostructure par réduction de la taille (Fig. I. 15). Exemple de méthodes: diverses techniques de lithographie (lithographie X, lithographie UV extrême, lithographie électronique de projection, lithographie ionique de projection, lithographie par faisceau d'électrons (EBL) et lithographie par faisceau d'ions focalisés (FIB)) [9, 11, 24]. Les méthodes top-down sont connues par leur rapidité de production de nanostructures.

L'approche bottom-up dite ascendante ou constructiviste a été anticipée par R. Feynman. Elle correspond à la démarche inverse, on doit assembler la nanostructure atome par atome ou molécule par molécule (Fig. I. 15). Exemple de méthodes: (i) dépôt physique en phase vapeur (PVD) tel que l'ablation laser et (ii) dépôt chimique en phase vapeur (CVD) comme l'épitaxie, la technique sol-gel ou encore l'auto assemblage et l'assemblage contrôlé [9, 11, 24].

Les méthodes bottom-up sont caractérisées par leur coût de production relativement faible ainsi que leur rendement très élevé.



*Fig. I. 15. Illustration des techniques de fabrication des nanomatériaux: top-down et bottom-up.*

Les différences qui existent entre les deux types de démarches ont entraînés une prise de conscience croissante dans l'intérêt de développer des méthodologies hybrides afin de bénéficier des avantages des deux démarches. Aujourd'hui il ne s'agit donc plus d'opposer les avantages d'une des approches aux inconvénients de l'autre, mais plutôt de chercher des moyens efficaces de combiner les deux.

### *I. 8. Techniques de caractérisation des nanomatériaux*

La caractérisation des nanomatériaux implique la détermination de plusieurs paramètres physico-chimiques: la taille, la structure, la composition chimique, les propriétés de surface, etc.) [9].

Pour accompagner le développement des structures à l'échelle du nanomètre, de nouvelles techniques d'imagerie et de sonde sont nécessaires dans l'évolution de ce domaine. Différentes méthodes émergentes (quantitatives et qualitatives, destructives et non-destructives) basées sur les interactions particules (électron, ion, photon)-matière sont utilisées pour la caractérisation en nanoscience. L'amélioration constante de leur pouvoir de

résolution et leurs capacités analytiques permet désormais de couvrir tout le champ d'investigation des nano-objets, depuis les multicouches jusqu'à l'atome individuel.

Plusieurs sortes de microscopes (classiques et avancés) sont bien connues de nos jours: microscopes optiques, microscopes électroniques, microscopes à champ proche et microscopes acoustiques.

Parmi ces outils, les instruments à sonde locale (microscopes à champ proche) et les instruments à balayage (microscopes acoustiques) sont les plus répandus [9, 23].

### *1. 8. 1. Microscopes à champ proche*

Les microscopes à champ proche (SPM) sont des nouveaux outils d'observation dont la manipulation a contribué de façon essentielle au développement de la discipline. Ils sont basés sur l'utilisation d'une sonde, très petite et capable de faire une mesure locale. Le déplacement de cette sonde à proximité de l'échantillon permet de suivre la variation du paramètre mesuré et de construire une représentation de l'échantillon. La diversité des sondes possibles a conduit à la genèse de toute une panoplie d'instruments selon que l'on s'intéresse aux forces électroniques, magnétiques, etc. Dans certains cas, la pointe peut tout à la fois servir d'instrument d'observation et d'outil de modification de la surface pour déplacer des atomes de façon contrôlée ou activer des réactions chimiques localisées [9].

Trois types de SPM ont été identifiés: microscope à effet tunnel (STM) sensible à l'interaction pointe-surface, microscope à force atomique (AFM) sensible à la topographie, microscope à champ proche optique (NSOM) sensible à l'interaction d'une onde lumineuse avec la surface.

Un schéma de fonctionnement d'un SPM est montré sur la Fig. I. 16.

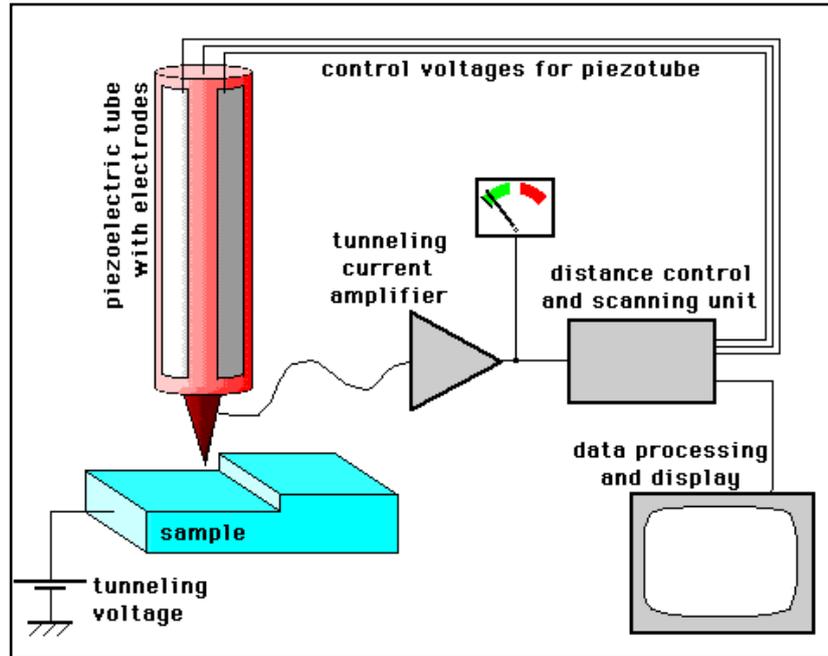


Fig. I. 16. Schéma de principe des microscopes à champ proche, SPM [9].

Lorsque la pointe est rapprochée de la surface, l'interaction pointe-surface augmente et par conséquent, un des trois modes de manipulation d'un SPM permettant de tirer des informations sur les propriétés physiques des surfaces sont apparus: le mode contact, le mode frottement ou le mode résonnant [9].

### I. 8. 2. Microscope acoustique à balayage (SAM)

Le microscope acoustique présente deux avantages essentiels:

1. Une technique non destructive de mesure des propriétés élastiques des matériaux à l'encontre des autres méthodes habituelles (essai de traction, de flexion, etc.).
2. Les ondes acoustiques générées ont un pouvoir de pénétration nettement supérieure ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) à celui des ondes générées par d'autres types de microscopes (optique, électronique), ce qui lui confère un caractère de caractérisation de volume et de surface [29, 30].

### I. 8. 2. 1. Composants du SAM

Dans son principe de base, le microscope acoustique comprend trois parties:

1. **Partie acoustique:** C'est la partie émission et réception de l'onde acoustique. Elle est constituée du transducteur piézoélectrique (générateur d'ultrasons), de la ligne à retard (milieu de propagation), de la lentille acoustique (élément focalisant), du liquide de couplage pour le transfert des ondes ultrasonores et de l'échantillon à étudier.

- **Transducteur:** Le transducteur d'ultrason comprend une pastille (une couche ou un disque) piézoélectrique émettrice et réceptrice permettant le transfert d'énergie électrique en énergie mécanique et inversement. Le champ électrique appliqué entre les deux électrodes permet la vibration du matériau piézoélectrique, dont l'épaisseur est fonction de la longueur d'onde.

Le piézoélectrique est généralement du niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) pour des fréquences allant jusqu'à 1 GHz correspondant à des longueurs d'onde  $\lambda$  de l'ordre de micromètre ou de l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) pour des fréquences supérieures. Aussi, il peut être du titanate de baryum, du plomb titanate zirconate, du titanate de plomb ou du métaniobate de plomb [31].

- **Ligne à retard:** Le milieu de propagation est disposé par rapport au transducteur de telle sorte que l'énergie se propage suivant l'axe du milieu. La longueur de la ligne à retard doit permettre la séparation temporelle des échos provenant des interfaces ligne à retard/liquide ou liquide/objet. Le matériau le plus souvent utilisé est le saphir car il a une faible atténuation et présente une vitesse élevée nécessaire pour la réalisation de lentilles acoustiques [30].
- **Lentille acoustique:** Une lentille convergente est utilisée pour la focalisation du faisceau acoustique incident. Elle est creusée à l'extrémité de la ligne à retard.
- **Liquide de couplage:** Les ondes acoustiques étant très fortement atténuées dans l'air, l'utilisation d'un liquide qui assure le couplage acoustique avec l'objet est nécessaire pour que l'onde arrive sur l'échantillon. La résolution, la pénétration et la nature des objets qui peuvent être observées dépendent du liquide de couplage utilisé. Celui-ci dépend de ses différentes caractéristiques (vitesse et atténuation). L'eau est le plus fréquemment utilisée avec comme principal inconvénient sa forte absorption comparée

aux autres liquides. L'utilisation du mercure pour l'imagerie de profondeur est plus intéressante car il est quatre fois moins atténuant que l'eau et présente une impédance similaire à celle de la plupart des solides. On peut aussi utiliser des gaz tels que l'argon, le fréon ou l'hélium superfluide pour des applications haute résolution [31].

La partie acoustique est bien schématisée dans la Fig. I. 17.

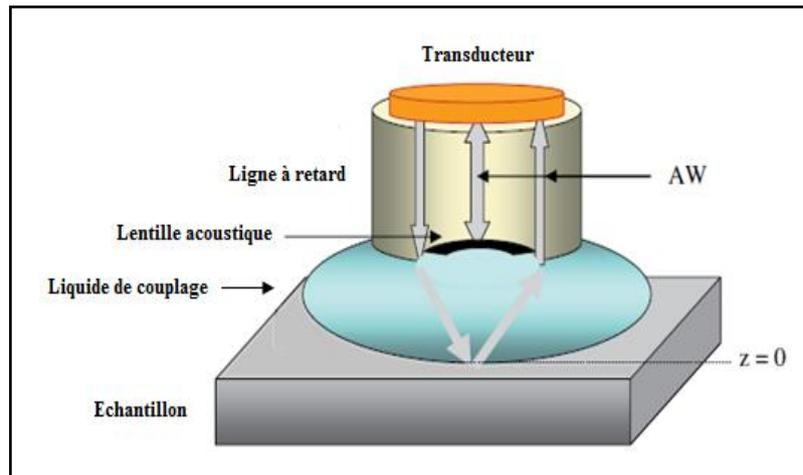


Fig. I. 17. Diagramme schématisique de la partie acoustique d'un SAM [32].

2. **Partie mécanique:** L'image acoustique s'obtient par balayage mécanique de l'échantillon par rapport au capteur (ou le contraire) suivant deux directions perpendiculaires ( $x$ ,  $y$ ) dans le plan focal de la lentille [30].
3. **Partie électronique:** Les informations reçues à la sortie des transducteurs sont numérisées puis stockées dans une mémoire en correspondance avec les déplacements de l'objet. L'image finale est visualisée sur un moniteur classique avec des grossissements allant de quelques unités à 2000 environ [30].

#### I. 8. 2. 2. Mode de fonctionnement du SAM

Le mode d'émission-réception du SAM est purement acoustique puisqu'il utilise seulement la piézoélectricité. Le SAM présente l'avantage de pouvoir visualiser l'objet par transmission ou par réflexion.

1. **Microscope acoustique en réflexion:** Le système émetteur (le transducteur) joue aussi le rôle de récepteur en utilisant l'effet piézoélectrique inverse (les signaux émis et réfléchis sont alors séparés dans le temps).

2. **Microscope acoustique en transmission:** Un transducteur-émetteur est un transducteur-récepteur qui balaye simultanément les deux faces parallèles de l'échantillon (en surface ou en profondeur) [30].

### *I. 8. 2. 3. Principe de fonctionnement du SAM*

Le principe d'un microscope acoustique est de générer une onde ultrasonore de très haute fréquence (des dizaines voir des centaines de MHz) par un transducteur soumis à une excitation électrique variable. L'onde sonore émise est focalisée par une ligne à retard puis envoyée vers un échantillon (la structure à contrôler) à travers le liquide de couplage. L'échantillon est initialement posé dans le plan focal de la lentille, et sera ensuite déplacé verticalement ou/et horizontalement par un système de moteurs mécaniques. Cette onde (réfléchiée ou transmise) est alors reçue puis convertie en signal analogique (tension électrique), que l'on peut mesurer facilement, puis convertir en une image [30, 33].

## *I. 9. Propriétés des nanomatériaux*

La réalisation de nouveaux objets est limitée par les propriétés des matériaux utilisés. Donc, tout progrès technologique est souvent lié au développement de matériaux ayant des propriétés améliorées ou nouvelles.

C'est le décalage d'échelle qui confère aux nanomatériaux des propriétés physico-chimiques modifiées et souvent améliorées par rapport à celles des matériaux de taille conventionnelle puisque les lois qui régissent le nanomonde sont bien différentes de celles qui prévalent pour des objets courants [17, 25]. Nous venons de présenter certaines propriétés qui dépendent fortement de la taille à l'échelle des clusters et nanofils.

### *I. 9. 1. Propriétés des nanoclusters*

#### *I. 9. 1. 1. Propriétés énergétiques (énergie de liaison)*

Une énergie de liaison ( $E_b$ ), énergie de cohésion ( $E_{coh}$ ) ou chaleur d'atomisation, ou encore enthalpie de lien, est l'énergie nécessaire pour dissocier un système de particules en interaction selon une réaction chimique de la forme:  $Si_n \xrightarrow{E_b(n)} nSi$ . Autrement dit, elle est la mesure de la force d'une liaison chimique.

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

$$E_b(\text{Si}_n) = [nE(\text{Si}) - E(\text{Si}_n)]/n \quad (\text{I. 8})$$

où  $E(\text{Si})$  est l'énergie d'un seul atome de Si,  $E(\text{Si}_n)$  sont les énergies totales des clusters,  $n$  est le nombre total d'atomes.

Parmi les premières études théoriques sur l'énergie de liaison, on compte celle de Raghavachari et Rohlfing [34]. Ces études et beaucoup d'autres montrent que l'énergie de liaison des agrégats devrait graduellement augmenter avec l'augmentation de la taille de l'agrégat.

#### *I. 9. 1. 2. Propriétés électroniques*

Pour les petits agrégats, les écarts d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (HOMO) et l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron (LUMO) varient en fonction de leur taille et leur composition [17].

#### *I. 9. 1. 3. Propriétés magnétiques*

Une anomalie de comportement par rapport au matériau massif peut s'observer sur des systèmes nanostructurés. Un matériau non magnétique à l'état conventionnel peut montrer un moment magnétique quand sa taille se rapproche du nanomètre [17].

#### *I. 9. 1. 4. Propriétés réactives*

Les clusters montrent une réactivité intéressante. Ceci est attribué à leur grand rapport S/V et leur faible nombre de coordination des atomes de surface. L'un des exemples les plus connus d'un agrégat métallique qui présente des propriétés réactives est l'or. Bien que l'or massif soit chimiquement inerte, il devient réactif à l'échelle du nanomètre et le nano-or peut être un bon catalyseur [17].

#### *I. 9. 1. 5. Propriétés thermiques (point de fusion)*

Généralement, le point de fusion (ou la température de fusion) de clusters de composition chimique donnée diminue quand la taille diminue [17].

### *I. 9. 2. Propriétés des nanofils*

#### *I. 9. 2. 1. Propriétés mécaniques*

Diminuer le diamètre des nanofils influe sur les valeurs de leur module élastique de Young et par conséquent sur tous les autres paramètres élastiques. De plus, le phénomène de piézorésistivité semble être beaucoup plus important sur des nanofils de silicium que sur du silicium massif comme l'ont montré He et Yang [20].

#### *I. 9. 2. 2. Propriétés électroniques*

Les nanofils possèdent des propriétés électroniques nouvelles liées au confinement quantique bidimensionnel qui modifie leur structure de bande. Leur anisotropie peut ainsi être un avantage en favorisant la propagation électrique dans une direction spécifique [20].

### *I. 10. Importances et inconvénients des nanomatériaux*

Tout progrès scientifique pose question, ballotté, entre les avantages et les inconvénients. Malgré leur grande utilité, l'existence de risques liés aux nanotechnologies et nanomatériaux ne peuvent être légitimement écartée. De ce fait, il est intéressant d'évaluer les tendances en matière de risques et de bénéfices [9, 17, 35] (tableau I. 2).

**Tableau I. 2.** Bilan avantages/inconvénients des nanomatériaux.

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Permettre d'obtenir de nouvelles propriétés, donc de nouveaux champs d'application	Permettre à des objets de cette échelle de franchir des filtres artificiels ou des barrières naturelles comme la peau
Libérer l'industrie de l'utilisation massive de matériaux pour la faire entrer dans une ère de développement durable	Pouvoir être plus toxiques que leurs homologues de taille supérieure du fait de leur importante surface spécifique qui se traduit par une plus grande biodisponibilité
Permettre d'augmenter les performances et la sélectivité des produits dans lesquels ils sont introduits	
Pouvoir d'observer des effets quantiques et de fabriquer du matériel capable de stockage d'information à haute densité	
Diminuer l'encombrement des appareils	
Possibilité d'envisager une réduction des coûts	

### I. 11. Applications envisageables des nanomatériaux

Les nanotechnologies sont promises à des utilisations mirifiques et extrêmement variées. Les avancées scientifiques rapides de cette nouvelle technologie apportent une révolution dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, des matériaux, de la médecine dont la biologie et l'écologie ou encore de l'énergie [5, 11, 35] (tableau I. 3).

**Tableau I. 3.** Principaux domaines d'application des nanomatériaux.

Applications		
En médecine	En électronique	En défense
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation des nanomatériaux dans des dispositifs médicaux: pansements, implants, prothèses, etc.</li> <li>- Utilisation des nanoéléments pour le diagnostic in vitro de maladies infectieuses, immunologiques ou cancéreuses.</li> <li>- Certains dispositifs de surveillance médicale quotidienne de paramètres biologiques (Ex : la glycémie) profiteront utilement de la miniaturisation extrême qu'apportent les nanotechnologies.</li> <li>- Généralisation des puces à ADN permettant d'analyser en quelques heures l'expression génétique d'une cellule grâce aux oligonucléotides.</li> <li>- Identification de la transformation tumorale dès la première cellule affectée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cellules photovoltaïques.</li> <li>- Réalisation des composants électroniques: capteurs de forces, composants logiques, mémoires, dispositifs d'émission de champ, des nanogénérateurs piézoélectriques, dispositifs photoniques, jonctions p-n, diodes électroluminescentes, détecteurs chimiques et biologiques, batteries, condensateurs, dispositifs de stockage d'hydrogène, catalyse, capteurs de gaz, capteurs UV, Transistors.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Des protections individuelles (gilets ou casques pare-balles à base de nanomatériaux).</li> <li>- Des dispositifs de détection très rapides et ultrasensibles.</li> <li>- Des exosquelettes (prothèses externes interfacées sur le cerveau humain et devant permettre au combattant de porter 80 kg pendant 80 Km à plus de 50 Km/h.</li> <li>- Développement de bombes thermobariques mettant en œuvre des nanoparticules pyrophoriques et développant des effets de soufflé équivalent à une arme nucléaire</li> </ul>

### I. 12. Conclusion

Ce chapitre a permis de donner un aperçu sur les nanomatériaux : les caractéristiques structurales, les phénomènes physiques, les méthodes d'élaborations/caractérisations ainsi que les propriétés et les applications envisageable à l'échelle nanoscopique.

Contrairement à l'échelle macroscopique, les propriétés dépendent fortement de la taille nanométrique. Il est donc possible de déterminer une taille qui donne des propriétés recherchées pour des applications envisageables, tel sera notre objectif dans les chapitres qui suivent.

*Références*

- [1] S. S. Batsanov, A. S. Batsanov, chapitre 7 du livre "Introduction to Structural Chemistry", Springer, Now York, (2012), pp. 359- 380.
- [2] S. Tamura, Journal of Materials Science Letters 18 (1999), 1753.
- [3] A. Gacem, A. Doghmane, Z. Hadjoub, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia 1 (2009), 412.
- [4] F. Cardarelli, chapitre 1 du livre "Materials: A Concise Desktop Reference", 2e ed., Springer, London, (2008), pp. 1-57.
- [5] E. S. Kumar, S. Singh, M. S. Ramachandra Rao, chapitre 1 du livre "ZnO Nanocrystals and Allied Materials", Springer, India, (2014), pp. 1-38.
- [6] D. R. Lide, livre de "Chemistry and Physics", 73e ed., CRC Press, New York, (1992).
- [7] Z. L. Wang, Z. R. Dai, R. Gao, J. L. Gole, Journal Electron Microscopy 51 (2002), S79.
- [8] K. Tanaka, K. Shimakawa, chapitre 1 du livre "Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials", Springer, New York, (2011), pp. 1-28.
- [9] M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, livre "Les nanosciences : nanotechnologie et nanophysique", Belin, Paris, (2004).
- [10] Y. Achour, Thèse de Doctorat "Etude par spectroscopie Mössbauer, stabilité thermique et évolution des propriétés magnétiques d'un alliage nanocristallin à base de (FeCo)", université Badji-Mokhtar, (2012).
- [11] M. F. Ashby, P. J. Ferreira, D. L. Schodek, chapitre 1 du livre "Nanomaterials, Nanotechnologies and Design", Elsevier, (2009), pp. 1-16.
- [12] <http://www.scimagojr.com>.
- [13] R. W. Siegel, Nanostructured Materials 3 (1993), 1.
- [14] K. Niihara, The certinial memorial issue 99 (1991), 974.
- [15] H. Gleiter, Acta mater 48 (2000), 1.
- [16] J. A. Blackman, chapitre 6 du livre "Metal physics", Elsevier, (2009), pp. 143-173.
- [17] P. Jena, A. W. Castleman, chapitre 1 du livre "Nanoclusters: A Bridge Across Disciplines", Elsevier, (2010), pp. 1-36.
- [18] V. Kumer, livre de "Nanosilicon", Elsevier, London, (2007).
- [19] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, chapitre 1 du livre " Nanoparticle Technology", Elsevier, (2007).

- [20] M. Collet, thèse de Doctorat "Manipulation et Adressage grande échelle de Nanofils Semiconducteurs pour la réalisation de Nanosystèmes Innovants", université Toulouse 3 Paul Sabatier, (2014).
- [21] A. Asthana, K. Momeni, A. Prasad, Y. K. Yap R. S. Yassar, *Nanotechnology* 22 (2011), 265712-1.
- [22] Z. L. Wang, Z. R. Dai, R. Gao, J. L. Gole, *J. Electron Microscopy* 51 (2002), S79.
- [23] B. D. Fahlman, chapitre 4 du livre "Materials Chemistry", Springer, Netherlands, (2007), pp. 153-219.
- [24] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, chapitre 17 du livre "Introduction to Materials Science", Elsevier, (2002), pp. 421-438.
- [25] R. Vajtai, chapitre 1 du livre "Nanomaterials", Springer, Berlin Heidelberg, (2013), pp 1-36.
- [26] K. W. C. Lai, N. Xi, chapitre 1 du livre "Nano-optoelectronic sensors and devices", Elsevier, (2012), pp. 1-10.
- [27] G. Schmid, chapitre 1 du livre "Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science", Elsevier, (2008), pp. 3-20.
- [28] D. Passeri, F. Marinello, chapitre 1 du livre "Acoustic Scanning Probe Microscopy", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2013), pp. 1-20.
- [29] Y. Saijo, chapitre 12 du livre "Quantitative Ultrasound in Soft Tissues", Springer, Netherlands, (2013), pp. 291-313.
- [30] C. Atilia, thèse de Magister "L'optimisation des paramètres élastiques d'un matériau multicouche poreux par la technique acoustique", université Badji-Mokhtar, (2010).
- [31] B. Riegl, H. Guarin, chapitre 8 du livre "Coral Reef Remote Sensing", Springer, Netherlands, (2013), pp. 195-219.
- [32] S. Bouhedja, I. Hadjoub, A. Doghmane, Z. Hadjoub, *physica status solidi (a)* 202 (2005), 1025.
- [33] H. Kuttruff, chapitre 21 du livre "Engineering Acoustics", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2013), pp. 637-650.
- [34] K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *Journal of Chemical Physics* 89 (1988), 2219.
- [35] M. Lahmani, F. Marano, P. Houdy, livre "Les nanosciences : nanotoxicologie et nanoéthique", Belin, Paris, (2010).

## Chapitre II

## Méthodes de calcul de la structure électronique

"There's Plenty of Room at the Bottom"  
R. Feynman

## Plan du chapitre

<b>II. 1.</b> Introduction	34
<b>II. 2.</b> Généralités	34
<b>II. 2. 1.</b> Equation de Schrödinger	34
<b>II. 2. 2.</b> Approximation de Born et Oppenheimer	36
<b>II. 2. 3.</b> Spin-orbitales, produit de Hartree et déterminant de Slater	37
<b>II. 3.</b> Simulation et modélisation sur ordinateur	38
<b>II. 4.</b> Méthodes et approximations pour la solution du problème électronique	40
<b>II. 4. 1.</b> Méthodes non-empiriques (méthodes quantiques ou méthodes ab initio)	41
<b>II. 4. 1. 1.</b> Méthodes Hartree Fock (HF): Point de départ des méthodes de chimie quantique	41
<b>II. 4. 1. 2.</b> Base d'orbitales atomiques (bases de fonctions)	44
<b>II. 4. 1. 3.</b> Méthodes Post-HF: traitement de la corrélation électronique	47
<b>II. 4. 1. 3. 1.</b> Corrélation électronique	47
<b>II. 4. 1. 3. 2.</b> Méthodes post-HF	48
<b>II. 4. 1. 4.</b> Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	52
<b>II. 4. 1. 4. 1.</b> Taux de publications DFT	52
<b>II. 4. 1. 4. 2.</b> Principe de la théorie	53
<b>II. 4. 1. 4. 3.</b> Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation	56
<b>II. 4. 1. 4. 4.</b> Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	57
<b>II. 4. 1. 4. 5.</b> Succès et limites de la DFT	59
<b>II. 4. 1. 5.</b> Principaux logiciels de chimie quantique	59
<b>II. 4. 1. 6.</b> Méthode Monte Carlo Quantique (QMC)	60
<b>II. 4. 2.</b> Méthodes semi-empiriques	60
<b>II. 4. 3.</b> Méthodes empiriques (Potentiels)	60
<b>II. 5.</b> Conclusion	61
Références	62

## II. 1. Introduction

Dans ce chapitre, la gamme des différentes méthodes numériques et approximations mathématiques est décrite en abordant successivement le rappel de l'équation de Schrödinger et l'histoire de la chimie quantique; La simulation/modélisation sur ordinateur qui a pour but de reproduire le comportement de la matière à une échelle donnée; Les fonctionnels, les bases d'orbitales atomiques et les codes développés pour le calcul des différentes quantités physiques et particulièrement l'énergie de liaison. Enfin ce chapitre se clôt sur les difficultés souvent rencontrées lors des calculs.

## II. 2. Généralités

### II. 2. 1. Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, l'état d'un système moléculaire ou cristallin est décrit au cours du temps par une équation d'évolution fondamentale que l'on appelle équation de Schrödinger ou équation à plusieurs corps. Elle est l'analogie des équations d'Euler-Lagrange utilisées en mécanique classique.

En 1926, le physicien autrichien Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933) a publié son premier papier "Quantization as an Eigenvalue Problem" [3]. Dans cet article, Schrödinger a proposé une nouvelle formalisation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde combinant l'hypothèse de De Broglie avec l'équation de Hamilton-Jacobi, appelée depuis équation de Schrödinger.

Soit un système constitué de  $N$  noyaux de numéro atomique  $Z_K$ , de masse  $M_K$  et de  $n$  électrons de charge  $e$  et de masse  $m$  (fig. II. 1). Leurs positions peuvent être repérées par des vecteurs  $R_K$  et  $r_i$  relatifs à une origine quelconque  $O$ .

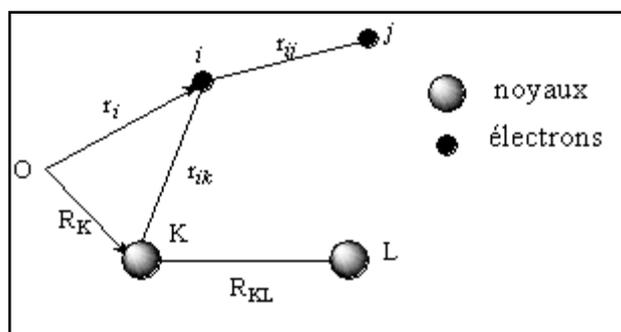


Fig. II. 1. Système moléculaire constitué de  $N$  noyaux et  $n$  électrons.

Afin d'obtenir les quantités intéressantes comme l'énergie  $E$  ou la fonction d'onde  $\Psi$ , il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps [3]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 1})$$



L'hamiltonien  $H$ , associé à l'énergie totale du système considéré, contient toutes les interactions du système. On écrit souvent la forme condensée suivante:

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{II. 2})$$

avec une notation évidente des différents termes; On reconnaît l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie cinétique des électrons, les interactions électrostatiques d'attraction électrons-noyaux, de répulsion électrons-électrons et noyaux-noyaux [1, 4].

Ces termes correspondent à:

$$T_N = -\sum_{k=1}^N \frac{\hbar}{2M_k} \Delta(K) \quad (\text{II. 3})$$

$$T_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar}{2m_i} \Delta(i) \quad (\text{II. 4})$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{K<L}^N \frac{eZ_K Z_L}{R_{KL}} \right\} \quad (\text{II. 5})$$

$$V_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i,k=1}^{n,N} \frac{-eZ_K}{r_{ik}} \right\} \quad (\text{II. 6})$$

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i<j}^n \frac{e}{r_{ij}} \right\} \quad (\text{II. 7})$$

Le traitement d'un "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger qui est une équation n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Il est donc nécessaire de chercher des approximations et résoudre numériquement l'équation de Schrödinger qui gouverne la dynamique de ces systèmes physiques [4, 5].

### II. 2. 2. Approximation de Born et Oppenheimer

Le Hamiltonien défini à l'équation (II.2) est très complexe. Afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger (II.1), on considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [6] qui est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière.

En partant de la considération que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes immobiles. La fonction d'onde  $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$  peut être écrite sous forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire  $\Psi_N(\vec{R})$  et d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})$ :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (\text{II. 8})$$

où  $\vec{R}$  et  $\vec{r}$  désignent respectivement les coordonnées  $(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N)$  des noyaux et  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  des électrons. La fonction d'onde électronique dépend explicitement des coordonnées  $\vec{r}$  et paramétriquement des  $\vec{R}$ . Ainsi, l'équation de Schrödinger s'écrit précisément:

$$(T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN})(\Psi_N \Psi_e) = E (\Psi_N \Psi_e) \quad (\text{II. 9})$$

On suppose :

$$T_N (\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e T_N \Psi_N \quad (\text{II. 10})$$

Cette approximation dite adiabatique est valable lorsque la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  s'adapte aux changements de positions des noyaux N. On obtient alors:

$$H(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e (T_N + V_{NN})\Psi_N + \Psi_N (T_e + V_{eN} + V_{ee})\Psi_e = E \Psi_N \Psi_e \quad (\text{II. 11})$$

Cette équation est résolue en deux étapes; dans un premier lieu, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux N immobiles, Puis, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons:

$$(T_e + V_{eN} + V_{ee})\Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II. 12})$$

$$(T_N + V_{NN} + E_e)\Psi_N = E \Psi_N \quad (\text{II. 13})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables. Une grande partie des études des agrégats se font dans le cadre de cette approximation.

### II. 2. 3. Spin-orbitales, produit de Hartree et déterminant de Slater

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree [7], consiste à écrire la fonction multiélectronique  $\Psi(1,2,\dots, n_e)$  en un produit de  $n_e$  spin-orbitales mono-électroniques supposées normalisées. Cette situation correspond à un modèle de particules indépendantes. La forme la plus simple est:

$$\Psi = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \cdot \dots \cdot \varphi_{n_e}(n_e) \quad (\text{II. 13})$$

où chaque spin-orbitale  $\varphi_i$  est le produit d'une fonction d'espace  $\phi_i$  et d'une fonction de spin.

$$\phi_i(r_i, s_i) = \phi_i(r_i)\eta(s_i) \quad (\text{II. 14})$$

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

Hartree et Fock ont généralisés le concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n_e$  spin orbitales [8]. On obtient alors ce qui est connu sous le nom de "déterminant de Slater" :

$$\psi(1,2,\dots, n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_{n_e}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_{n_e}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n_e) & \varphi_2(n_e) & \dots & \varphi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 15})$$

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

La forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli, ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. D'autre part, Les spin-orbitales  $\varphi_i$  doivent être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant s'annule.

### II. 3. Simulation et modélisation sur ordinateur

Maintenant que l'électronique a fait des progrès suffisants et que les premiers calculateurs ont fait leurs preuves, les ordinateurs vont pouvoir apparaître, nés du besoin de réaliser des opérations de plus en plus complexes. L'utilisation des ordinateurs repose sur le principe que tout calcul compliqué peut être décomposé en une suite d'opérations plus simples, susceptibles d'être exécutées automatiquement. Le premier ordinateur commercial de l'histoire, UNIVAC (UNIversal Automatic Computer) a été réalisé en 1950 aux États-Unis. En 1952, IBM (International Business Machines Corporation) produit son premier ordinateur (l'IBM 701), qui est le premier ordinateur scientifique à grande échelle.

Aujourd'hui, l'industrie du service informatique s'est métamorphosée afin de répondre au mieux aux besoins croissants en termes de disponibilité, de performance ou de capacité de stockage des systèmes informatisés. Cette même période a vu l'avènement des systèmes informatiques haute performance (HPC, High Performance Computing), appelés aussi clusters ou machines massivement parallèles (MPP) ou encore superordinateurs [4, 5].

Pour aider à l'interprétation des résultats expérimentaux existants, à la compréhension du comportement des matériaux à l'échelle atomique et aussi à l'étude des propriétés physico-chimiques difficilement accessibles à l'expérience (Fig. II. 2), les expérimentations ont trouvé un allié: la simulation numérique. Cette branche de la physique, à mi-chemin entre la théorie et l'expérience, est bien connue du grand public. Elle repose sur la reproduction, dans un ordinateur, du comportement de la matière à une échelle donnée. Elle est très largement développée depuis fort longtemps dans le domaine de la science des matériaux et accompagne maintenant le développement des nanosciences [9].

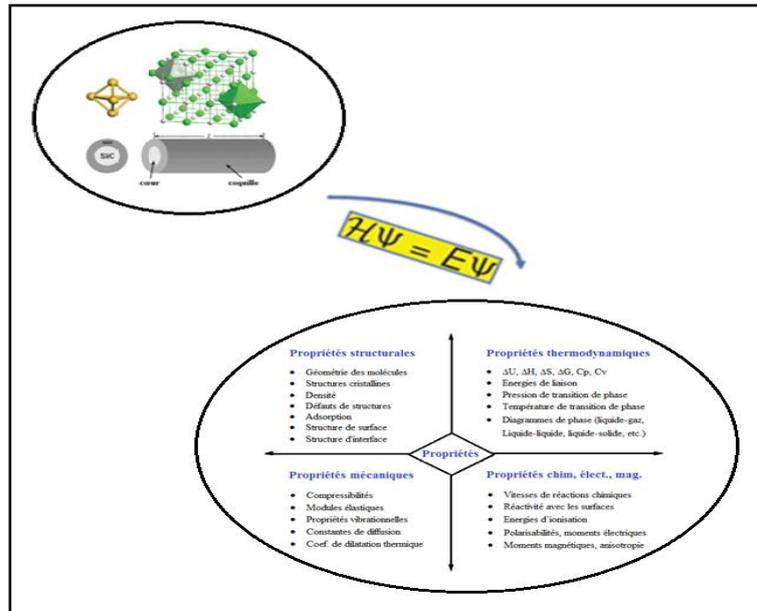


Fig. II. 2. Etude du comportement des matériaux à l'échelle atomique par des méthodes de simulation numérique.

Simulation et modélisation d'une part, observation et expérimentation d'autre part sont devenues aujourd'hui deux démarches scientifiques indissociables. La fig. II. 3 présente un diagramme qui résume cette complémentarité et entre ces deux démarches.

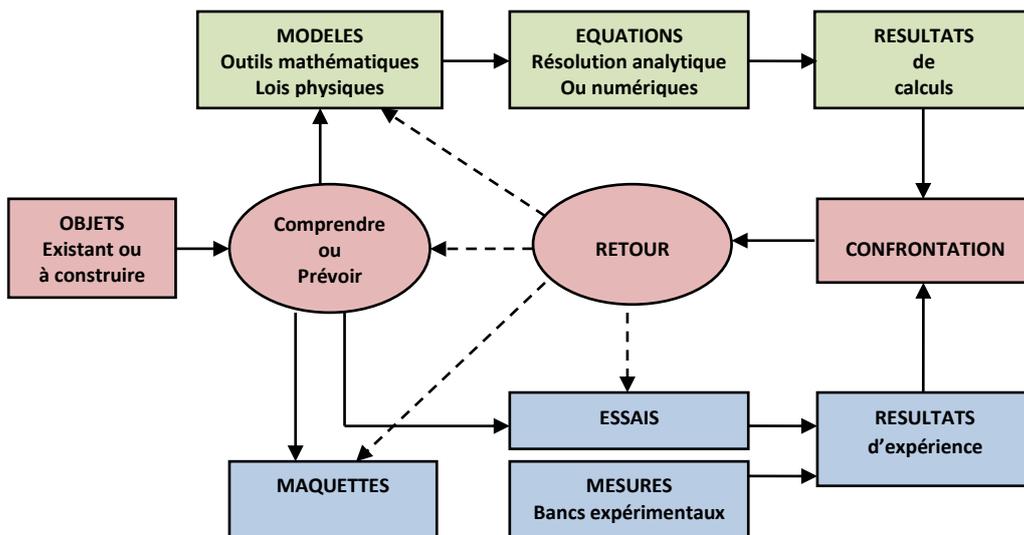


Fig. II. 3. Diagramme résume la complémentarité entre les deux démarches : observation et modélisation.



### II. 4. 1. Méthodes non-empiriques (méthodes quantiques ou méthodes *ab initio*)

Les méthodes non-empiriques peuvent être divisées à leurs tours en trois classes: Hartree Fock (HF) et Post-HF, (ii) Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et (iii) méthode Monte-Carlo (MC) quantique.

#### II. 4. 1. 1. Méthodes Hartree Fock (HF): Point de départ des méthodes de chimie quantique

Dans la méthode Hartree-Fock, nous résolvons l'équation électronique de Schrödinger en minimisant l'énergie évaluée sur la base d'un déterminant de Slater. L'énergie moyenne du système, définie par  $E_e = \frac{\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ , où  $\Psi$  est un déterminant de Slater, s'obtient à partir des règles de Slater.

Pour un système à couches fermées contenant  $2n$  électrons, on obtient:

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II. 16})$$

$h_{ii} = \int \phi_i(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_i(1) \cdot d\tau_1$

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

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

où  $h_{ii}$  est la partie mono-électronique,  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont les éléments de matrice de la partie bi-électronique.

Les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont appelées intégrales de Coulomb et intégrales d'échange. Ils prennent en compte les interactions entre les électrons. L'intégrale  $J_{ij}$  représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$ , respectivement. L'intégrale d'échange  $K_{ij}$  est non nulle seulement si les deux orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$  sont associées à la même partie de spin. Lorsque les spins sont identiques,  $K_{ij}$  apparaît comme une correction à  $J_{ij}$ .

Le calcul des éléments de matrice  $h_{ii}$ ,  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  nécessite la connaissance des orbitales  $\phi_i$ . Celles-ci sont déterminées en même temps que l'énergie en utilisant le principe variationnel. Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante, ce qui est maintenant connu sous le nom d'équations de Hartree-Fock. Etant donnée une fonction d'onde d'essai

$\Psi'$  normée à l'unité, sous la forme d'un déterminant de Slater, le principe variationnel permet d'écrire:

$$E' = \langle \Psi' | H_e | \Psi' \rangle \geq E_0 \quad (\text{II. 17})$$

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

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

$$[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1)]\phi_i(1) = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \phi_j(1), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{II. 18})$$

où les  $\varepsilon_{ij}$  sont les multiplicateurs de Lagrange et:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (\text{II. 19})$$

$$J_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_i(1) \quad (\text{II. 20})$$

$$K_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right\} \phi_j(1) \quad (\text{II. 21})$$

$h(1)$  est l'opérateur mono-électronique défini dans l'équation (II. 16), il prend en compte l'opérateur cinétique de l'électron "1" et le potentiel d'interaction avec les noyaux A. Les opérateurs J et K sont définis en (II. 19) par leur action sur une orbitale.

La matrice des multiplicateurs de Lagrange  $[\varepsilon_{ij}]$  est transformée en une forme diagonale par une transformation orthogonale unitaire des  $\phi_i$ . Ainsi, l'équation (II. 18) prend la forme d'un problème aux valeurs propres:

$$F(1)\phi'_i(1) = \varepsilon_i \phi'_i(1) \quad (\text{II. 22})$$

où  $F(1)$  est l'opérateur mono-électronique de Fock, exprimé par:

$$F(1) = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (\text{II. 23})$$

et  $\varepsilon_i$  est l'énergie correspondant à l'orbitale  $\phi'_i$ .

L'opérateur de Fock est invariant par rapport à une transformation unitaire appliquée aux orbitales constitutives d'un déterminant de Slater, il est bâti sur les orbitales  $\phi_i$  (équation II. 22). On exprime l'opérateur en fonction des solutions  $\phi_i$  que l'on cherche. On se trouve donc en présence d'un ensemble de  $n$  équations mono-électroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif.

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

$$[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1)] \quad (\text{II. 24})$$

On résout l'équation (II. 22) avec cet opérateur, on déduit un nouveau jeu de fonctions  $\phi_i$ , à partir duquel on calcule à nouveau l'opérateur et ainsi de suite jusqu'à la convergence, autrement dit lorsque le jeu d'orbitales obtenu est très proche du jeu d'orbitales qui a permis de l'obtenir. C'est le processus d'auto-cohérent.

Pour les cas moléculaires on résout de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. C'est l'approximation LCAO qui consiste à choisir un jeu limité d'orbitales atomiques  $\chi_\mu$  qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires  $\phi$ . Pour résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, dans le cadre de l'approximation LCAO, Roothaan [11] a démontré que les équations intégrales-différentielles peuvent être transformées en un système d'équations algébriques et peuvent ainsi être résolues en utilisant la méthode matricielle habituelle de résolution des problèmes aux valeurs propres. Il s'agit des équations de Hartree-Fock- Roothaan.

En posant:

$$\phi_i = \sum_\mu C_{i\mu} \chi_\mu \quad (\text{II. 25})$$

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

$$[F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}] \cdot [C_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (\text{II. 26})$$

où  $F_{\mu\nu}$  est la matrice de l'opérateur de Fock définie en (II. 22) et  $S_{\mu\nu}$  est la matrice de recouvrement, toutes les deux sont bâties sur les orbitales atomiques  $\chi$ . Par convention les

orbitales atomiques sont centrées sur les atomes et le symbole  $\mu$  correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale  $\chi$ .

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

Cette méthode a deux variantes: l'une contraint les spin-orbitales appariées de spin différent à avoir la même partie spatiale: c'est la méthode Restricted Hartree-Fock (RHF). L'autre est appelée Unrestricted Hartree-Fock (UHF), traite indépendamment les orbitales de spin  $\alpha$  et de spin  $\beta$ . Cette méthode est plus coûteuse car elle double le nombre d'intégrales à calculer [4].

Dans la pratique, la fonction d'onde Hartree-Fock ne permet pas une description satisfaisante des phénomènes physiques, on doit alors tenir compte des termes qui ont été négligés. Malgré ça, l'approximation Hartree-Fock est souvent utilisée comme point de départ pour des calculs plus sophistiqués.

Notons que, la méthode Hartree-Fock n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur. A partir de ce moment, des calculs de propriétés sur des molécules de plus en plus conséquentes ont pu être effectués [5, 10].

#### II. 4. 1. 2. Bases d'orbitales atomiques (bases de fonctions)

Les orbitales atomiques (OA) utilisées pour représenter les orbitales moléculaires (OM) constituent ce qui est appelé les "bases" du système.

La méthode HF fait appel à l'utilisation d'une base d'OA permettant de décrire le mieux possible les OM.

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est primordial pour les calculs de chimie quantique car il influence la précision des résultats obtenus, le temps de calcul ainsi que les ressources informatiques utilisées. En effet, l'effort numérique pour les intégrales bi-électroniques croît en  $M_{\text{base}}^4$  ( $M_{\text{base}}$  est la taille de la base). Plus la base sera petite, moins les ressources nécessaires pour effectuer le calcul seront importantes. Par contre, moins la base sera précise pour décrire les OM, plus la précision des résultats obtenus sera

mauvaise. Il faut donc trouver un compromis satisfaisant entre la taille de la base et la qualité des résultats obtenus [4].

Parmi les différents types de fonctions de base, deux sont principalement utilisées dans le calcul de la structure électronique: les orbitales de type Slater (STO) et celles de type Gaussiennes (GTO).

Par analogie avec les OA de l'hydrogène:

$$|n, m, l\rangle = NY_{lm}(\theta, \vartheta)P(r)^{n-1} \exp\left(-\frac{2r}{na_0}\right) \quad (\text{II. 27})$$

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

$$NY_{lm}(\theta, \vartheta)r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (\text{II. 28})$$

Ce type de fonction rend difficile le calcul des intégrales bi-électroniques lorsque plus de deux atomes sont présents, il n'est généralement utilisé que pour les systèmes atomiques et diatomiques où une grande précision de calcul est exigée. Pour les systèmes à plusieurs atomes, on utilise plus généralement des fonctions gaussiennes ( $\sim e^{-\zeta r^2}$ ) pour lesquelles le calcul des intégrales bi-électroniques est beaucoup plus simple. Ces fonctions gaussiennes ont un comportement différent des fonctions de Slater: elles décroissent plus vite quand on s'éloigne du noyau et n'ont pas le bon comportement pour  $r = 0$ . Il faut plusieurs gaussiennes pour représenter une fonction de type Slater, en général une combinaison linéaire d'au moins trois gaussiennes. On parle alors de base STO-3G, c.-à-d. orbitales de Slater approximées par 3 gaussiennes. Malgré cet inconvénient, la facilité de calcul des intégrales bi-électroniques fait des fonctions gaussiennes les orbitales les plus utilisées en chimie quantique.

On distingue plusieurs dimensions de bases d'OA:

- **Base minimale:** Une base minimale comprend le plus petit nombre de fonctions possibles permettant la description de tous les électrons des atomes neutres. On prend en compte les orbitales atomiques qui sont effectivement occupées à l'état fondamental de l'atome en y ajoutant les orbitales inoccupées de la couche de valence. Chaque orbitale n'est décrite que par une seule fonction. Les bases minimales les plus utilisées sont celles développées par le groupe de John Pople [12], nommées STO-nG, où n représente le nombre de gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type

Slater (STO). Lorsque plusieurs atomes sont liés les uns aux autres, les densités électroniques des atomes sont modifiées et la description de la molécule n'est donc pas possible avec une base minimale. Il est donc nécessaire d'aller plus loin.

- **Base à valence séparée (bases VXZ, avec X = D, T, Q):** Une manière d'augmenter la flexibilité de la base est de doubler le nombre d'orbitales, et ainsi obtenir une base Double Zeta (DZ). Cet ensemble d'orbitales permettra au nuage électronique des atomes de se contracter/décontracter par rapport à une base minimale. De la même manière que DZ, il existe des bases Triple Zeta (TZ), Quadruple Zeta (QZ) et Quintuple Zeta (5Z).
- **Base du groupe de John Pople:** Le groupe de J. Pople a présenté un intermédiaire entre les bases minimales et les bases à valence séparée. Elles sont Double Zeta uniquement pour les orbitales de valence. Un exemple est la base de Pople 6-31G. Dans cet ensemble, pour les atomes du lithium au néon, il y a une seule orbitale 1s décrite par une contraction de six gaussiennes primitives. Les orbitales 2s et 2p sont séparées d'une telle manière que les plus contractées sont décrites par la contraction de trois gaussiennes et les plus diffuses par une fonction gaussienne. Une telle base s'écrit aussi sous la forme  $(10s^4p)/[3s^2p]$ , avec les primitives à gauche de la barre oblique, et les contractées à droite. L'écriture générale de ces bases est X-YZG, avec X le nombre de gaussiennes primitives comprenant chaque fonction de base d'orbitale atomique de cœur, Y et Z indiquent que les orbitales de valence sont composées chacune de deux fonctions. La première est composée d'une combinaison linéaire de Y fonctions gaussiennes primitives, l'autre d'une combinaison linéaire de Z fonctions gaussiennes primitives.
- **Fonctions de polarisation:** Soit un atome d'hydrogène placé dans un environnement moléculaire qui le polarise dans une certaine direction. L'utilisation de bases comme DZ ne permettra pas de décrire cette déformation, car les orbitales s ont une symétrie sphérique. Par contre, si on ajoute une fonction de type p à l'atome d'hydrogène, la polarisation peut être décrite, car le mélange d'une orbitale p à une orbitale s brise la symétrie. Ce type de fonction rajoutée possédant un moment angulaire plus élevé est appelé fonction de polarisation. Ces fonctions sont des orbitales p pour l'atome d'hydrogène, des orbitales d pour les atomes du lithium au néon, et des orbitales f pour les métaux de transition. Les fonctions de polarisation sont libellées par le symbole étoile (\*). Par exemple, la base 6-31G\* (ou 6-31G(d)) contient une fonction de

polarisation pour les atomes autres que l'hydrogène, alors que la notation 6-31G\*\* (ou 6-31G(d,p)) indique une orbitale rajoutée sur tous les atomes, hydrogène compris.

- **Fonctions diffuses:** Pour les systèmes à liaisons hydrogènes et pour les anions, il est nécessaire d'utiliser des fonctions avec des exposants très faibles, c.-à-d. des orbitales très diffuses. En général, les fonctions diffuses sont incluses par une fonction s et un jeu de fonctions p sur tous les atomes. Pour les bases de Pople, l'ajout de fonctions diffuses est représenté par le symbole +. A titre d'exemple, La base 6-31++G signifie que des orbitales diffuses ont été ajoutées sur tous les atomes. La base 6-31+G est une base à laquelle ont été ajoutées des orbitales diffuses sur tous les atomes sauf l'hydrogène.
- **Bases correlation consistent:** Ces bases [13] sont notées par exemple: cc-pVTZ. Elles peuvent être améliorées avec l'addition de fonctions diffuses. Les bases résultantes sont ainsi notées aug-cc (exemple: aug-cc-pVTZ).

### II. 4. 1. 3. Méthodes Post-HF: traitement de la corrélation électronique

#### II. 4. 1. 3. 1. Corrélation électronique

La création de liaisons entre atomes afin de former des molécules est due à la mise en commun des électrons les plus externes des atomes (électrons de valence). La description des liaisons interatomiques ne peut se faire correctement qu'en prenant en compte l'interaction simultanée entre ces électrons. Ce phénomène est appelé corrélation électronique.

L'approximation Hartree-Fock ne permet pas de traiter cette corrélation, elle consiste à remplacer le terme d'interaction inter-électronique de l'équation de Schrödinger par une interaction de champ moyen. L'utilisation de la méthode Hartree-Fock avec une base de fonctions suffisamment importante permet de récupérer ~ 99% de l'énergie. Néanmoins, les ~1% restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation de liaisons. La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie de corrélation électronique définie par [14]:

$$E^{corr} = E^{exacte} - E^{HF} \quad (\text{II. 29})$$

On distingue généralement la corrélation dynamique (appelée aussi corrélation courte distance ou courte-portée), qui est la corrélation présente dans les atomes et la corrélation non-dynamique (souvent appelée corrélation gauche-droite, longue-portée ou encore statique), qui est présente dans les molécules et qui provient à la fois d'interaction entre électrons à

courte distance et aussi d'interaction à plus longue distance, et qui permet une bonne description de la liaison chimique.

Nous allons maintenant présenter quelques méthodes couramment utilisées en physique moléculaire pour traiter le problème de la corrélation.

#### II. 4. 1. 3. 2. Méthodes post-HF

Toutes les méthodes ab initio développées afin d'améliorer la méthode HF en prenant en compte la corrélation électronique sont appelées méthodes post Hartree-Fock. En effet, la plupart de ces méthodes sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après un calcul Hartree-Fock, cette dernière reste le point de départ de nombreux calculs de chimie quantique [5, 10].

La récupération de la corrélation électronique passe par l'utilisation d'une fonction d'onde qui soit capable de représenter le système dans son intégralité. Le traitement de la corrélation électronique en chimie théorique est souvent problématique. Même si ces méthodes permettent une bonne estimation de cette corrélation et produisent de meilleurs résultats que les calculs HF, elles demandent généralement l'utilisation de bases de fonctions très importantes, ce qui entraîne rapidement une forte augmentation des ressources informatiques mobilisées et un coût de calcul supplémentaire.

Il existe trois méthodes post-HF principales pour traiter la corrélation électronique : (i) la théorie des perturbations, qui a donné naissance à la méthode Møller Plesset, (ii) la méthode d'Interaction de Configurations (IC) et (iii) la méthode Coupled-Cluster (CC) [5, 15].

##### *A. Approche perturbative de Møller-Plesset*

La théorie des perturbations Møller-Plesset [16] est généralement notée MPn, n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs monoélectroniques de Fock, soit :

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (\text{II. 30})$$

avec H est l'hamiltonien du système ; l'opérateur de perturbation V s'écrit précisément :

$$V = H - H^0 \quad (\text{II. 31})$$

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

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle 0 | H | 0 \rangle + \langle 0 | V | 0 \rangle = E_{HF} \quad (\text{II. 32})$$

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

$$E_{MPn} = E_{HF} + \sum_{p=2}^n E_0^{(p)} \quad (\text{II. 33})$$

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

$$E_0^{(2)} = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0 | V | \alpha \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad (\text{II. 34})$$

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

La théorie des perturbations est l'une des méthodes les plus répandues pour traiter la corrélation électronique. Notamment, celle du deuxième ordre qui permet de prendre en compte une grande partie de l'énergie de corrélation. Le développement MP2 est très efficace, présente pour avantage d'être une des méthodes post-HF les moins coûteuses, et nécessite dans la pratique des temps de calculs acceptables (les calculs sont en  $n^4$ , où  $n$  est le nombre d'orbitales). Par contre, elle présente l'inconvénient de ne pas être variationnelle.

### B. Méthodes d'interaction de configurations

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

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + \sum_{i,\mu} C_i^\mu \Psi_i^\mu + \sum_{i,j} \sum_{\mu,\nu} C_{i,j}^{\mu,\nu} \Psi_{i,j}^{\mu,\nu} + \dots \quad (\text{II. 35})$$

où  $\Psi_0$  est le déterminant HF de référence,  $\Psi_i^\mu$  et  $\Psi_{i,j}^{\mu,\nu}$  sont respectivement les déterminants Hartree-Fock où une orbitale est excitée (simple excitation) ou 2 orbitales sont

excitées (double excitation), ainsi de suite (triple excitation, quadruple, etc.). Les électrons des orbitales occupées  $i$  et  $j$  sont excités dans les orbitales non occupées virtuelles  $\mu$  et  $\nu$ . Ce type de calcul est appelé IC complète dans la limite d'une base donnée. Les OM utilisées pour construire les déterminants de Slater excités proviennent d'un calcul HF et sont gardées fixes. Le principal problème de ces calculs est l'augmentation de type factorielle avec la taille de la base atomique (nombre de déterminants à prendre en compte dans les calculs). Par exemple, dans le cas de la molécule de H<sub>2</sub>O, il faut approximativement  $30 \times 10^6$  déterminants avec une base 6-31G(d) et  $106 \times 10^9$  avec une base 6-311G (2d, 2p). Ce type de calcul est donc limité à de petites molécules.

Un moyen de réduire la taille de ce calcul est de tronquer les excitations en ne prenant en compte par exemple, que les doubles excitations ICD ou les simples et doubles excitations ICSD.

Le coût d'un tel calcul est beaucoup plus important que celui d'un calcul perturbatif car la matrice représentative du hamiltonien doit être diagonalisée. Si  $M_{base}$  est le nombre de fonctions composant la base utilisée, l'effort numérique d'un calcul d'ICSD est en  $M_{base}^6$ . Un calcul ICSD donne en général une bonne approximation de l'énergie de corrélation.

La description du système peut être améliorée en incluant les excitations triples, quadruples, menant ainsi aux calculs ICSDT, ICSDTQ. L'inclusion de ces dernières excitations conduise à des calculs trop lourds pour être utilisables de façon standard.

Les calculs CI tronqués sont toujours variationnels mais ont l'inconvénient majeur de ne pas être size-extensifs.

### C. Méthode Coupled-Cluster

Cette méthode [17, 18] est l'une des plus utilisées à l'heure actuelle pour les calculs de précision, car elle permet de récupérer une fraction importante de la corrélation, tout en présentant l'avantage d'être cohérente en taille.

L'idée est d'inclure dans la fonction d'onde, les configurations excitées par le biais d'une forme exponentielle de la fonction définie ainsi:

$$|\Psi_{cc}\rangle = e^T |\Phi_0\rangle \quad (\text{II. 36})$$

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

$$T_1 = \sum_{i,\mu} t_i^\mu a_\mu^+ a_i \quad (\text{II. 37})$$

$$T_2 = \sum_{i,\mu} \sum_{j,\nu} t_{i,j}^{\mu,\nu} a_\mu^+ a_j a_\nu^+ a_i, \dots, \quad (\text{II. 38})$$

et  $\Phi_0$  est un déterminant de référence Hartree-Fock.

$T = T_1, T_2, T_3, \dots, T_N$ , sont appliqués à la fonction  $\Phi$  et génèrent respectivement des déterminants monoexcités, biexcités, triexcités et N-excités. Généralement, le nombre d'opérateurs est limité à un niveau donné d'excitation, par exemple, la troncature à l'ordre 2 tient compte des doubles excitations. Faisant le développement de Taylor de l'exponentielle  $e^T$ , on peut trouver l'expression de la fonction d'onde sous forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater comme dans l'interaction de configurations. Dans le cas le plus fréquent où l'on se limite à  $T = T_1 + T_2$ , la méthode porte le nom de "Coupled Cluster with Single excitations and Double excitations, (CCSD)".

Un raffinement supplémentaire est apporté par la théorie de perturbations, qui permet d'inclure l'effet des triples excitations. On parle dans ce cas de la méthode "Coupled Cluster with Single excitations and Double with approximate Triple excitations, (CCSD(T))" [19]. Pour ce cas,  $T = T_1 + T_2 + T_3$ ,

$$\Psi = [1 + T_1 + T_2 + T_3 + \frac{1}{2} (T_1 + T_2 + T_3)^2 + \frac{1}{6} (T_1 + T_2 + T_3)^3] \Phi \quad (\text{II. 39})$$

La méthode Coupled-Cluster, même limitée à CCSD(T), donne généralement des résultats plus précis que les méthodes abordées précédemment, mais elle présente quelques inconvénients. Tout d'abord, les calculs sont très coûteux en temps, et par conséquent la méthode est difficilement utilisable pour de grands systèmes. Les ressources mobilisées par CCSD(T) croissent alors en  $N^7$ . D'autre part, la méthode est basée sur un développement à une seule référence de la fonction d'onde. Par conséquent, les états qui doivent être construits à partir de plusieurs références ne sont pas correctement traités.

#### II. 4. 1. 4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Toutes les méthodes vues précédemment décrivent un système à  $n$  électrons en recherchant une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois, ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire CPU,

notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands, par exemple les agrégats. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même au risque de perdre une partie de l'information.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) repose sur la notion de la densité électronique, quantité dépendante de 3 variables ( $x,y,z$ ), qui représente la probabilité de présence d'un électron en connaissance de la position de tous les autres. Ainsi, le problème de la fonction d'onde électronique à  $3N$  variables ( $N$  le nombre total des électrons considérés) est réduit à un problème à 3 variables [10]. La DFT est basée sur les principes démontrés par Hohenberg et Kohn [20], qui énoncent que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine les valeurs moyennes des observables. La DFT a été popularisée par Kohn et Sham (KS) [21] en 1965 grâce au formalisme de Kohn-Sham, qui utilise un jeu d'équations comparable à celles Hartree-Fock, et surtout introduit les fonctionnelles d'échange-corrélation modélisant la corrélation électronique. De nos jours, la DFT est la méthode de calcul de propriétés la plus utilisée en chimie théorique, car elle permet de traiter la corrélation de systèmes comprenant un nombre important d'électrons, quasiment au coût d'un calcul Hartree-Fock.

#### II. 4. 1. 4. 1. Taux de publications DFT

Le nombre de publications DFT dans le domaine de "Computational Materials Science" est sans cesse en croissance. Aujourd'hui, le taux de résultats basé sur un calcul DFT a dépassé toutes les autres méthodes de calcul pour le nombre annuel d'articles sur le sujet (Fig. II. 5).

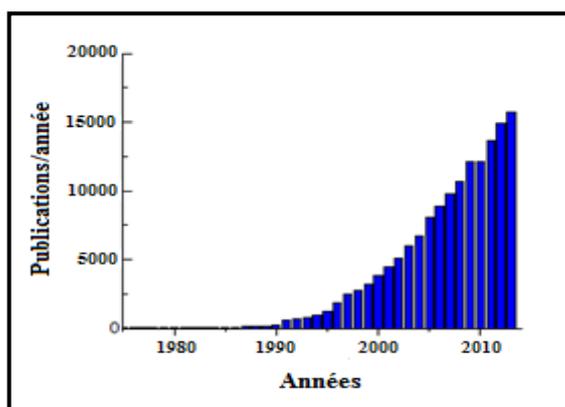


Fig. II. 5. Taux de publications scientifiques en DFT de 1991 à 2013 [10].

## II. 4. 1. 4. 2. Principe de la théorie

La densité électronique d'un système à  $n$  électrons associée à une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  est donnée par l'expression suivante:

$$\rho(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{II. 40})$$

où  $\rho(r)$  représente la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\tau$  défini par  $r$ . Ainsi, elle est une observable, contrairement à la fonction d'onde.

La DFT repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité  $\rho$  et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à  $\rho$ .

- **Théorème 1:** Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe  $v(\vec{r})$  (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point  $\rho(\vec{r})$ . En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante de  $v$ )  $F[\rho]$  telle que l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 41})$$

- **Théorème 2:** L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle  $E[\rho]$ :

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 42})$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être associées, par la relation (II. 40), à des fonctions d'onde qui sont elles-mêmes l'état fondamental non dégénéré d'un hamiltonien avec un potentiel externe  $v(\vec{r})$ . Ce problème, connu sous le nom de  $v$ -représentabilité, limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. La validité de ces théorèmes a été étendue aux états dégénérés et aux densités  $n$ -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à  $n$  particules). Malheureusement, la définition

de leur fonctionnelle est purement formelle et n'est pas applicable aux calculs, de sorte qu'on travaille toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn.

Dans les équations moléculaires qui nous intéressent, et sans tenir compte du spin, la fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 43})$$

où le potentiel externe  $v(\vec{r})$  est le potentiel créé par les noyaux,  $T[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique et  $V_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle  $E[\rho]$  mais n'en donnent pas une expression analytique. En pratique on travaille avec des fonctionnelles approchées.

La fonctionnelle  $E[\rho]$  est souvent écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique  $T_0$  d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II. 44})$$

La fonctionnelle  $E_{xc}$  est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation ( $E_{xc} = E_x + E_c$ ). Elle contient les effets d'échange ( $E_x$ ) et de corrélation ( $E_c$ ), mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] - V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II. 45})$$

Le principe variationnel s'exprime, avec le multiplicateur de Lagrange  $\mu$  pour imposer la conservation du nombre de particules, sous cette forme :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (\text{II. 46})$$

Cette équation est généralement résolue avec la méthode de W. Kohn et L. J. Sham qui consiste à mettre en parallèle l'équation (II. 46) avec l'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe  $v^*(\vec{r})$  :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + v^*(\vec{r}) = \mu \quad (\text{II. 47})$$

Ces deux équations sont équivalentes en posant :

$$v^*(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 48})$$

La solution de (II. 47) correspond à la densité calculée avec les orbitales régies par l'équation (II. 49):

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v^*(\vec{r})\right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 49})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 50})$$

Ainsi, l'équation (II. 46) est résolue en considérant un système fictif d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif à une particule  $v^*(\vec{r})$ . On obtient de cette manière des équations auto cohérentes semblables aux équations Hartree-Fock où la densité du système est obtenue par la recherche d'un déterminant de Slater construit avec les orbitales  $\phi_i$ . La fonction d'onde ainsi obtenue ne peut pas être assimilée à la fonction d'onde réelle : les  $\phi_i$  et les  $\epsilon_i$  ne sont en principe qu'un support pour déterminer la densité  $\rho(\vec{r})$ .

Les formules données ci-dessus sans tenir compte du spin sont généralisables aux cas spin polarisés. On considère alors deux systèmes fictifs, un pour chaque valeur de spin  $\sigma = \alpha, \beta$ , avec des densités  $\rho_\alpha$  et  $\rho_\beta$ . L'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités  $\rho_\alpha$  et  $\rho_\beta$ :  $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$  et l'équation de Kohn-Sham (II. 49) est remplacée par deux équations, l'une avec un potentiel  $v_\alpha^*$ , l'autre avec un potentiel  $v_\beta^*$ .

#### II. 4. 1. 4. 3. Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange corrélation  $E_{xc}[\rho]$  (équation II. 45) dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées. Les caractéristiques que doivent satisfaire la fonctionnelle  $E_{xc}$  peuvent être regroupées en plusieurs catégories:

- **Conditions de signes:** les  $E_{xc}$  doivent être négatives.
- **Relations d'échelle:** les  $E_{xc}$  doivent conserver l'énergie dans un changement d'unité de longueur.

- **Comportements asymptotiques:** les  $E_{xc}$  doivent respecter certain comportement lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers l'infini. Il en est de même aux courtes distances.
- **Règles de somme:** la fonctionnelle  $E_{xc}$  peut s'exprimer de façon exacte comme:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int \int \frac{\rho_{\sigma}(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II. 51})$$

où  $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$  est la fonction de trou d'échange-corrélation. Cette quantité est très utile dans la recherche de fonctionnelle approchées. Elle représente le changement dans la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma'$  en  $\vec{r}$  si un électron de spin  $\sigma$  est en  $\vec{r}$  entre la situation sans échange et non corrélée, et la situation incluant l'échange et la corrélation. On peut montrer que  $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$  doit satisfaire des relations de conservation de charge en tenant compte des répulsions de Fermi et de Coulomb. Ces relations sont appelées les règles de somme.

- **Limite de densité homogène:** lorsque la densité est homogène on doit retrouver la fonctionnelle de densité locale (LDA).

#### II. 4. 1. 4. 4. Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  ont été développées. On peut les regrouper essentiellement en trois générations.

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

L'approximation de la densité locale, est l'approche la plus simple, consiste à supposer que la densité électronique et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II. 52})$$

où  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron. Dans la pratique, la  $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$  est divisée en deux termes : la densité d'énergie d'échange  $\varepsilon_x(\vec{r})$  et la densité d'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\vec{r})$ . La  $\varepsilon_x(\vec{r})$  est donnée par l'expression de Dirac [22]  $\varepsilon_x(\vec{r}) = c_x \rho^{1/3}$ . Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de Ceperley and Alder (C-A) [23], full-potential (FP) [24], Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [25], Perdew-Wang [26], Post Local-Spin-Density, etc.

La plupart des calculs tiennent compte de la polarisation de spin, et l'approximation locale s'appelle dans ce cas LSDA pour Local Spin Density Approximation.

Ces méthodes fournissent souvent des résultats, pour un cout égal, généralement meilleurs que ceux obtenus par un calcul Hartree-Fock. En particulier, les structures géométriques et les fréquences de vibration sont souvent correctes même si les distances interatomiques sont généralement sous-estimées et les énergies de liaison sont souvent surestimées. Cela vient du fait que ces fonctionnelles ne traitent pas de la même façon les différents types de corrélation (L'approximation de gaz homogène traite bien la corrélation dynamique mais ne peut pas prendre en compte correctement la corrélation non-dynamique).

### B. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes L(S)DA, l'approximation du gradient généralisé (GGA, a été proposée à partir de 1986) considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, selon :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) |\nabla\rho(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \dots \quad (\text{II. 53})$$

Les plus répandues sont celles de Becke and Lee-Yang-Parr (BLYP) [27, 28] Perdew-Wang-Becke 88 (PWB) [29], Perdew-Wang 91 (PW91) [30], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [31], revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE), etc.

Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec L(S)DA, notamment la surestimation des énergies de liaisons est fortement réduite.

### C. Méthodes hybrides

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides [32]. Ces fonctionnelles prennent mieux en compte l'énergie d'échange. Elles contiennent à la fois un terme d'échange calculé en DFT et un terme d'échange exact (avec l'opérateur d'échange exact appliqué sur les orbitales Kohn Sham). Ainsi, Becke a développé des fonctionnelles de la forme [33]:

$$E_{xc} = aE_x^{exact} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{GGA} \quad (\text{II. 54})$$

où les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sont optimisés sur un jeu de valeurs connues. Parmi les fonctionnelles les plus couramment utilisées aujourd'hui sont celles de Becke's three-

parameter and Lee-Yang-Parr (B3LYP) [33] et Becke's three-parameter Perdew-Wang (B3PW91). La fonctionnelle B3LYP s'écrit comme suit:

$$E_x^{B3LYP} = 0.2E_x^{exact} + 0.8E_x^{LDA} + 0.72E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad (\text{II. 55})$$

où  $E_x^{Becke}$  est la fonctionnelle d'échange de Becke,  $E_c^{VWN}$  est la fonctionnelle de corrélation de Vosko et collaborateurs, et  $E_c^{LYP}$  est la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr.

Ces fonctionnelles fournissent généralement de meilleurs résultats que les fonctionnelles GGA. En particulier, les énergies de liaison ne sont plus surestimées. Enfin, notons qu'une telle approche permet une meilleure description du système électronique mais avec un calcul nettement plus coûteux que les méthodes GGA.

#### II. 4. 1. 4. 5. Succès et limites de la DFT

Aujourd'hui la DFT est très utilisée pour étudier de nombreuses propriétés des systèmes physiques, chimiques et biologiques. Elle permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-HF. Ainsi, elle peut être appliquée à tout type de système: covalent, ionique ou métallique. De plus, elle est utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-HF ne peuvent pas traiter.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Il semblerait que les forces de dispersion et les liaisons hydrogènes ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate [10].

#### II. 4. 1. 5. Principaux logiciels de chimie quantique

La tendance actuelle est à l'utilisation de programmes (packages) regroupant les principales méthodes de calculs. Tout l'art réside dans le choix de fonctionnelles, de bases atomiques, de pseudopotentiels, d'algorithmes numériques et l'interprétation des résultats [4].

GAUSSIAN, MOLPRO, MOLCAS, GAMESS contiennent des programmes ab initio pour des calculs moléculaires de structure électronique et GAUSSIAN, DeMon, ADF, Q-Chem, HyperChem, Spartan permettent des calculs faisant appel au formalisme de la fonctionnelle

de la densité [10]. Les études impliquant des systèmes infinis utilisent également des codes standards tels que CRYSTAL, ADF-band, VASP ou LMTD, etc. Un certain nombre de projets font aussi appel aux codes généraux pour les approches de type Car-Parinello.

#### II. 4. 1. 6. Méthode Monte Carlo Quantique (QMC)

La méthode Monte Carlo quantique (QMC) a les mêmes objectifs que les méthodes DFT et les méthodes post-HF.

Deux principales variantes de méthodes de QMC pour les calculs de structure électronique : Monte Carlo variationnel (VMC) et Monte Carlo diffusionnel (DMC). Alors que la méthode VMC est limitée par l'utilisation d'une fonction d'onde approchée  $\Psi$  (un calcul de qualité intermédiaire typiquement, 30% à 60% de l'énergie de corrélation), l'idée de la méthode DMC est d'obtenir la fonction d'onde exacte  $\Psi_0$  de l'état fondamental du système (un calcul quasi-exact, 90 à 100 % de l'énergie de corrélation).

#### II. 4. 2. Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont aussi des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger de systèmes à plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes ab initio, qui tiennent compte de tous les électrons de la molécule et visent une solution rigoureuse de l'Hamiltonien, les méthodes semi-empiriques ne considèrent que les électrons de valence et négligent certaines intégrales ou les remplacent par des paramètres ajustables déterminés empiriquement à partir de données expérimentales, afin de simplifier les calculs. Les méthodes semi-empiriques sont utilisées pour des systèmes de taille importante (100 atomes) inaccessibles par les calculs ab initio.

Les principales méthodes semi-empiriques sont les suivantes :

TB [34], Méthode CNDO/2 (Complete Neglecting of Differential Overlap / version 2) [35], Méthode INDO (Intermediate Neglecting of differential Overlap) [36], Méthode NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [37], Méthode MINDO/3 (Modified INDO, version 3) [38], Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap) [39], Méthode AM1 (Austin Model 1) [40], Méthode PM3 (Parametric Method 3) [41].

### II. 4. 3. Méthodes empiriques (Potentiels)

La mécanique moléculaire est une méthode non quantique, mais elle a un intérêt pour les grands systèmes; comme dans le cas des systèmes biologiques qu'on ne peut aborder avec les méthodes quantiques. Dans ces méthodes, on associe une fonction énergie potentielle à chaque degré de liberté de la molécule. Ces fonctions sont empiriques.

La mécanique moléculaire a pour but de calculer l'énergie potentielle d'une molécule (ou d'un système de molécules) en fonction des coordonnées des atomes:

$$E_p = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (\text{II. 56})$$

où  $\vec{r}_i$  représente le vecteur de la position de l'atome  $i$ .

La mécanique moléculaire utilise les approximations suivantes:

- Chaque atome constitue une particule;
- L'atome est considéré comme une sphère rigide ayant un rayon et une charge déterminée
- Les énergies sont calculées par des formules dérivées de la mécanique classique.

Notons qu'en mécanique moléculaire, les calculs sont plus rapides car l'énergie obtenue provient d'une sommation simple de chacune des coordonnées atomiques de la molécule sans passer par une diagonalisation matricielle.

Les principales méthodes empiriques sont les suivantes :

Lennard-Jones or Morse [42], Embedded Atom Model [43], Sutton and Chen [44], etc.

### II. 5. Conclusion

La taille réduite des systèmes qui définissent le domaine des nanotechnologies rend difficile l'étude de leurs propriétés structurales et électroniques par des méthodes expérimentales. Par conséquent, l'étude théorique associant les méthodes de chimie quantique reste le moyen le plus indispensable.

Il est difficile à ce jour de parler d'une méthode théorique générale préférable à toutes les autres. Des critères de choix, autant de précision que d'économie (temps et cout de calcul), permettront de disposer de points de repère clairs et précis. Contrairement à la mécanique moléculaire, où les calculs sont plus rapides, les programmes commerciaux de mécanique

quantique sont excellents et donnent d'excellents résultats, mais les faiblesses sont: (i) la méthode est très exigeante en temps de calcul et demande de gros ordinateurs, (ii) elle est valable que pour des systèmes de moins de 40 atomes par ab initio et environ 100 atomes par des calculs semi-empiriques.

*Références*

- [1] T. Tsuneda, chapitre 2 du livre "Density Functional Theory in Quantum Chemistry", Springer, Japan, (2014), pp. 1-31.
- [2] S. Califano, chapitre 7 du livre "Pathways to Modern Chemical Physics", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2012), pp. 167-222.
- [3] E. Schrödinger, Annalen der Physik 84 (1926), 361.
- [4] J. Deslippe, S. G. Louie, chapitre 1 du livre "Comprehensive Semiconductor Science and Technology", Elsevier, (2011), pp. 42-76.
- [5] E. Scalise, chapitre 1 du livre "Vibrational Properties of Defective Oxides and 2D Nanolattices", Springer, Switzerland, (2014), pp. 1-8.
- [6] M. Born et J. R. Oppenheimer, Annalen der Physik, 84 (1927), 457.
- [7] D. R. Hartree, Proceedings of the Cambridge Philological Society 24 (1928), 89; D. R. Hartree, Proceedings of the Cambridge Philological Society, 24 (1928) 426.
- [8] J. C. Slater, Physical Review 48 (1930), 35; J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 6 (1972), 1.
- [9] M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, livre de "Les nanosciences-nanotechnologies et nanosciences", Belin, France, (2004).
- [10] E. Engel, R. M. Dreizler, chapitre 1 du livre "Density Functional Theory, Theoretical and Mathematical physics", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2011), pp. 1-9.
- [11] C. C. J. Roothaan, Reviews of Modern Physics 23 (1951), 69.
- [12] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, The Journal of Chemical Physics, 51 (1969), 2657.
- [13] T. H. Dunning Jr, The Journal of Chemical Physics 90 (1989), 1007.
- [14] P. O. Löwdin, Physical Review 97 (1955), 1474.
- [15] S. Gopalakrishnan, S. Narendar, chapitre 3 du livre "Wave Propagation in Nanostructures", Springer, Switzerland, (2013), pp. 19-29.
- [16] C. Møller, M. S. Plesset, Physical Review 46 (1934), 618.
- [17] F. Coester, H. Kummel, Nuclear Physics 17 (1960), 477.
- [18] J. Cizek, The Journal of Chemical Physics 45 (1966), 4256; J. Cizek, J. Paldus, Physica Scripta 21(1980), 251; G. D. Purvis, R. J. Bartlett, The Journal of Chemical Physics 68 (1978), 2114.
- [19] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, Chemical Physics Letters 157 (1989), 479; M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, R. J. Bartlett, The Journal of Chemical Physics 83 (1985), 4041.

- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* 136 (1964), 864.
- [21] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* 140 (1965), 1133.
- [22] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Cambridge Philological Society* 26 (1930), 376.
- [23] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Physical Review Letters* 45 (1980), 566.
- [24] S. Yu Savrasov, D. Yu Savrasov, *Physical Review B* 46 (1992), 12181.
- [25] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* 58 (1980), 1200.
- [26] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B* 45 (1992), 13244.
- [27] J. P. Perdew, *Physical Review B* 33 (1986), 8822.
- [28] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* 37 (1988), 785.
- [29] A. D. Becke, *Physical Review A* 38 (1988), 3098.
- [30] J. P. Perdew, P. Ziesche, H. Eschrig, livre "Electronic structure of solids' 91" Akademie Verlag, Berlin, (1991).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 77 (1996), 3865.
- [32] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993), 1372.
- [33] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993), 5648.
- [34] J. C. Slater, G. F. Koster, *Physical Review* 94 (1954), 1498.
- [35] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *Journal of Chemical Physics* 43 (1965), S129; J. A. Pople, G. A. Segal, *Journal of Chemical Physics* 43 (1965), S136, J. Pople, G.A. Segal, *Journal of Chemical Physics* 44 (1966), 3289.
- [36] J. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *Journal of Chemical Physics* 47 (1967), 2026.
- [37] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *Journal of Chemical Physics* 43 (1965), S129.
- [38] C. R. Bingham, J. S. M. Dewar, H. D. Lo, *Journal of the American Chemical Society*, 97 (1975), 1285.
- [39] J. S. M. Dewar, W. Thiel, *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977), 4899.
- [40] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *Journal of the American Chemical Society* 107 (1985), 3902.
- [41] J. J. P. Stewart, *Journal of Computational Chemistry* 10 (1989), 209.
- [42] P. M. Morse, *Physical Review* 34 (1929), 57.
- [43] M. S. Daw, M. Baskes, *Physical Review B* 29 (1984), 6443.
- [44] A. P. Sutton, J. Chen, *Philosophical Magazine Letters* 61 (1990), 139.

## Chapitre III

## Investigation des effets de la taille sur l'énergie de liaison des nanoclusters de Silicium et d'autres matériaux

*" Ne me jugez pas par mes succès, jugez-moi sur le nombre de fois où je suis tombé et je me suis relevé à nouveau"*  
N. Mandela

### Plan du chapitre

<b>III. 1.</b> Introduction	65
<b>III. 2.</b> Effets de la taille sur l'énergie de liaison des nanoclusters de Silicium ( $Si_n$ )	65
<b>III. 2. 1.</b> Méthodologie et approche computationnelle	65
<b>III. 2. 2.</b> Résultats et discussion	66
<b>III. 2. 2. 1.</b> Quantification de l'effet de la taille sur l'énergie de liaison calculée par les méthodes non-empiriques	69
<b>III. 2. 2. 1. 1.</b> Méthodes HF et Post-HF	69
<b>III. 2. 2. 1. 2.</b> Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	70
<b>III. 2. 2. 1. 3.</b> Méthode de Monte Carlo (DMC)	75
<b>III. 2. 2. 1. 4.</b> Généralisation des méthodes non-empiriques	75
<b>III. 2. 2. 2.</b> Quantification de l'effet de la taille sur l'énergie de liaison calculée par les méthodes semi-empiriques et empiriques	76
<b>III. 2. 2. 3.</b> Détermination et confrontation du modèle $E_b-n_{Si}$ aux données Exp.	77
<b>III. 3.</b> Généralisation des effets de la taille à d'autres types de matériaux	81
<b>III. 3. 1.</b> Effets de la taille sur l'énergie de liaison des clusters des éléments tétravalents	81
<b>III. 3. 2.</b> Effets de la taille sur l'énergie de liaison des clusters des métaux nobles	83
<b>III. 4.</b> Conclusion	83
Références	84

### III. 1. Introduction

Les agrégats formés d'atomes covalents constituent à eux seuls une part importante de la discipline: "physique des agrégats", et possèdent une variété de formes impressionnante, en particulier, le silicium. C'est dans cette optique que nous avons élaboré ce chapitre qui est consacré à l'établissement d'une approche théorique pouvant servir comme un outil de prédiction de l'énergie de liaison par atome (noté  $E_b/at.$ ) des petits agrégats en fonction de la taille ( $n_{Si}$ ), jusqu'à 10 atomes de silicium. Notre modèle déduit est comparé aux valeurs expérimentales disponibles.

### III. 2. Effets de la taille sur l'énergie de liaison des nanoclusters de Silicium ( $Si_n$ )

#### III. 2. 1. Méthodologie et approche computationnelle

Bien que de très nombreuses études théoriques aient été effectuées depuis 1988 [1] sur les agrégats de  $Si_n$  de petite taille ( $n_{Si} \leq 10$ ) dans le but d'évaluer leurs énergies de liaison par atome [1-8], il n'existe pas, à notre connaissance, de modèle théorique portant expressément sur la prédiction de l'énergie de liaison interatomique,  $E_b/at.$ , en fonction de la taille,  $n_{Si}$ . Notre objectif ultime est de déterminer une relation analytique, avec des approximations acceptables, qui peut servir comme un bon outil d'estimation basé sur la combinaison entre les différentes méthodes de calcul de la littérature existante sur le sujet (non-empiriques, semi-empiriques et empiriques) et constitué essentiellement des étapes suivantes consistant à:

- **Choix des données:** La première et la fondamentale étape consiste à collecter, sélectionner et exploiter les données numériques de  $E_b/atom$  calculées par la palette de méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature (Fig. III. 1).
- **Quantification de l'effet de la taille sur l'énergie de liaison:** Cette étape nécessite la visualisation des données numériques sélectionnées et leurs transformations en graphiques (les énergies de liaison,  $E_b$ , en fonction du nombre d'atomes,  $n_{Si}$ ) puis la détermination de leurs variations analytiques  $E_b = f(n_{Si})$  par la méthode d'ajustement (lissage, fitting) qui se fait dans la première région où se manifeste l'effet de la taille nanométrique.
- **Formulation générale:** Lors de cette étape, les relations  $E_b = f(n_{Si})$  sont généralisées pour chaque catégorie (non-empirique, semi- empirique et empirique).
- **Validité de la relation analytique:** La validité de notre approche théorique déduite est mise en évidence par comparaison avec les mesures expérimentales existantes.

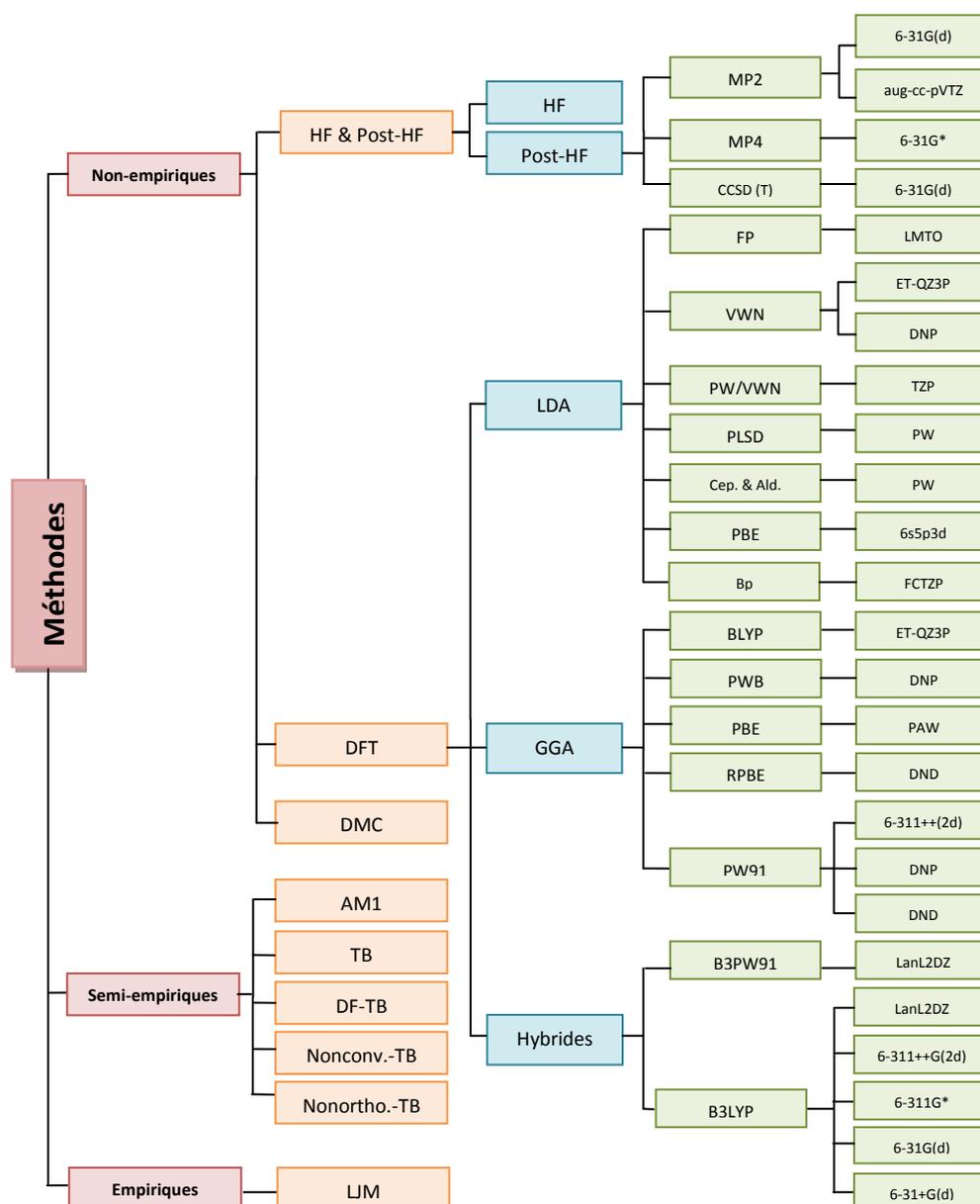


Fig. III. 1. Diagramme des méthodes computationnelles et leurs variantes, les plus utilisées dans le calcul de l'énergie de liaison des clusters de  $Si_n$ .

### III. 2. 2. Résultats et discussions

Les méthodes expérimentales peuvent rarement déterminer directement les propriétés des agrégats atomiques. Par conséquent, le calcul est un moyen indispensable pour modéliser les différentes propriétés de ces édifices. L'énergie de liaison a été beaucoup étudiée précédemment et les meilleurs résultats théoriques correspondants sont bien regroupés dans le tableau III. 1, afin de les exploiter au cours de notre travail. Se basant sur ces résultats, nous pouvons établir notre approche de " $E_b-n_{Si}$ " pour les systèmes de  $Si_n$  avec un petit nombre d'atomes ( $n_{Si} \leq 10$ ).

**Tableau III. 1.** Energies de liaisons calculées pour  $Si_n$  ( $2 \leq n_{Si} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature. Toutes les valeurs sont exprimées en eV/at.

Méthodes Post-HF Bases (OA)	MP2 aug-cc-PVTZ [9]	MP2 6-31G(d) [2]	MP4 6-31G* [1]	CCSD (T) 6-31 G(d) [4,10]			
$Si_2$	1.52	1.31	1.30	1.32			
$Si_3$	2.45	2.17	2.11	2.11			
$Si_4$	3.02	2.77	2.64	2.61			
$Si_5$	3.38	2.96	2.75	2.70			
$Si_6$	3.59	3.23	3.00	2.93			
$Si_7$	3.72	3.36	3.17	3.05			
$Si_8$	3.80	3.25	3.04	2.95			
$Si_9$	3.85	3.38	2.99	3.04			
$Si_{10}$	3.88	3.54	3.18	3.14			
Méthodes LDA Bases (OA)	FP LMTO [3]	VWN ET-QZ3p [4]	VWN DNP [11]	PBE 6s5p3d [12]	C & A PW [2]	PLSD PW [13]	PW-VWN TZP [14]
$Si_2$	2.02	-	1.97	1.78	1.89	1.92	1.81
$Si_3$	3.32	2.99	2.93	2.97	2.79	2.84	2.60
$Si_4$	3.95	3.57	3.51	3.54	3.34	3.38	3.09
$Si_5$	4.26	3.86	3.79	3.83	3.60	3.60	3.30
$Si_6$	4.49	4.08	4.00	4.04	3.78	3.79	3.45
$Si_7$	4.66	4.24	4.15	4.19	3.92	3.92	3.55
$Si_8$	4.54	4.17	4.09	4.12	3.85	3.86	3.50
$Si_9$	4.71	4.29	4.20	4.23	3.97	3.85	-
$Si_{10}$	4.84	4.41	4.33	4.36	4.07	4.06	-
Méthodes GGA Bases (OA)/pot.	PBE PAW [15]	PW91 DNP [16]	PW91 6-311++G (2d) [5]	PW91 DND [17]	PWB DNP [11]	RPBE DND [18]	BLYP ET-QZ3p [4]
$Si_2$	1.81	1.71	1.75	1.69	1.76	1.63	-
$Si_3$	2.68	2.62	2.59	2.52	2.54	2.36	2.36
$Si_4$	3.18	3.15	3.09	3.05	3.04	2.85	2.82
$Si_5$	3.31	3.36	3.32	3.25	3.27	3.04	2.98
$Si_6$	3.51	3.55	3.51	3.40	3.44	3.19	3.11
$Si_7$	3.74	3.64	3.63	3.52	3.56	3.31	3.20
$Si_8$	3.67	3.59	3.56	3.40	3.49	3.24	3.12
$Si_9$	3.77	3.68	3.65	3.55	3.58	3.34	3.20
$Si_{10}$	3.87	3.78	3.76	3.65	3.68	3.41	3.28

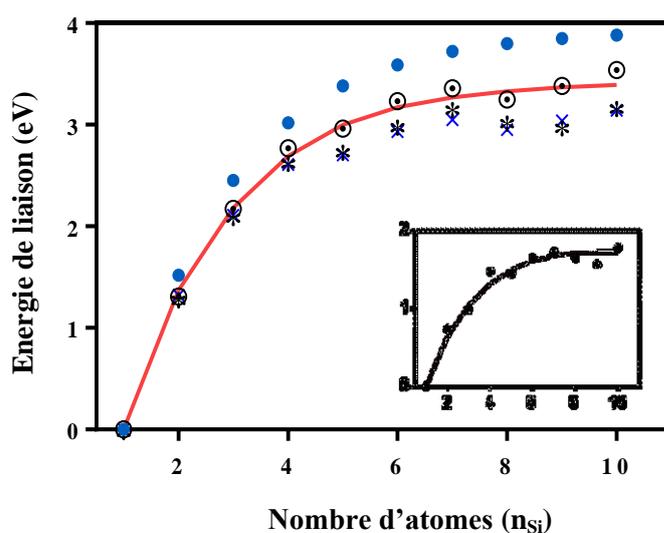
Méthodes Hybrides Bases (OA)	B3PW91 LanL2DZ [19]	B3LYP LanL2DZ [20]	B3LYP 6-311++G (2d) [5]	B3LYP 6-311 G* [4]	B3LYP 6-31 G (d) [8]	B3LYP 6-311+ G(d) [21]	
$Si_2$	2.29	2.18	1.60	-	1.46	1.53	
$Si_3$	3.37	3.17	2.32	2.22	2.25	2.23	
$Si_4$	3.80	3.52	2.79	2.71	2.67	2.72	
$Si_5$	3.90	3.60	2.94	2.83	2.89	2.84	
$Si_6$	3.98	3.66	3.09	2.99	3.01	3.00	
$Si_7$	4.07	3.75	3.19	3.09	3.07	3.10	
$Si_8$	4.05	3.71	3.11	3.02	3.10	3.02	
$Si_9$	4.15	3.79	3.18	3.09	3.12	-	
$Si_{10}$	4.23	3.83	3.26	3.16	3.13	-	
Méthodes	DMC [22]	Semi-empiriques DF-TB [12]	Nonorth. TB [23]	TB [24]	NTB [7]	AM1 [25]	Empiriques LJM [6]
$Si_2$	1.58	1.94	1.55	1.79	1.62	1.46	-
$Si_3$	2.37	2.98	2.48	2.61	2.51	2.79	1.96
$Si_4$	2.86	3.49	3.13	3.07	3.04	3.15	2.67
$Si_5$	-	3.77	3.36	3.28	3.22	-	3.00
$Si_6$	3.26	3.93	3.63	3.60	3.45	3.56	3.25
$Si_7$	3.43	4.06	3.81	3.74	3.62	3.52	3.38
$Si_8$	-	4.09	3.78	3.60	-	-	3.59
$Si_9$	3.39	4.18	3.90	3.52	-	-	3.57
$Si_{10}$	3.48	4.24	3.99	3.64	-	3.66	3.74

### III. 2. 2. 1. Quantification de l'effet de la taille sur l'énergie de liaison calculée par les méthodes non-empiriques

Rappelons que, les méthodes non-empiriques peuvent être divisées en trois classes: Hartree Fock (HF) et Post-HF, (ii) Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et (iii) méthode Monte-Carlo (MC) quantique.

#### III. 2. 2. 1. 1. Méthodes HF et Post-HF

Le nombre d'atomes dans le cluster joue un rôle très important dans la détermination des propriétés physiques. Afin d'avoir une idée assez précise sur la stabilité thermique et la structure atomique dont l'énergie de liaison est responsable, nous présentons dans la Fig. III. 2 l'effet de la taille (nombre d'atomes,  $1 \text{ at.} \leq n_{Si} \leq 10 \text{ at.}$ ) sur l'énergie de liaison par atome ( $E_b/\text{at.}$ ) calculé par plusieurs méthodes post-HF: HF-MP2/aug-cc-pVTZ [9], HF-MP2/6-31G (d) [2], HF-MP4/6-31G\* [1] et HF-CCSD (T)/31G (d) [4, 10]. Ces calculs ont été effectués sur l'isomère le plus stable pour chaque valeur de  $n$ .



**Fig. III. 2.** Energies de liaison des petits agrégats de  $Si_n$  ( $1 \leq n_{Si} \leq 10$ ) en fonction de nombre d'atomes calculées par les méthodes post-HF : \*: MP4/6-31G\* [1], o: MP2/6-31G(d) [2], ●: MP2/aug-cc-pVTZ [9] et x: CCSD (T)/6-31G(d) [4, 10]. La ligne continue (—) correspond à l'approximation moyenne. (Cadran)  $E_b$  vs.  $n_{Si}$  calculée au niveau HF/6-31G\* [1].

Il apparaît clairement que l'évolution générale des courbes  $E_b-n_{Si}$  obtenues par les techniques post-HF est caractérisée par une augmentation initiale suivie par une tendance à la saturation. En fait, pour les petits agrégats ( $n_{Si} \leq 5$ ), l'énergie de liaison augmente rapidement avec le nombre d'atomes de silicium, puis la croissance est plus lente à partir de  $n_{Si} = 5$ .

Par l'ajustement de courbes, il nous a été possible de déterminer la variation analytique de chaque courbe. Ainsi, la relation qui décrit la variation de toutes ces courbes a été déterminée. Elle prend la forme suivante:

$$E_b = C + \alpha \exp(-n_{Si}/\beta) \quad (\text{III.1})$$

avec  $C$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients caractéristiques dépendants des méthodes de calcul. Ces constantes (et leurs erreurs standards, ES) sont regroupées dans le tableau III. 2; elles sont extrêmement proches. Le calcul précis de leurs valeurs moyennes,  $V_{\text{moy}}$ , (dernière colonne), permet de déduire la relation moyenne décrivant la dépendance en taille de  $E_b$  comme suit:

$$(E_b)_{\text{Post-HF}} = 3.42 - 5.80 \exp(-n_{Si}/1.90) \quad (\text{III. 2})$$

Pour vérifier la validité de  $(E_b)_{\text{Post-HF}}$ , on superpose la courbe calculée (Eq. III. 2, —) sur le graphique des quatre méthodes dans la Fig. III. 2. L'accord est très bon, comme le prouve l'erreur standard qui est très proche de zéro.

**Tableau III. 2.** Constantes caractéristiques  $C$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de  $Si_n$  calculés par les méthodes post-HF. Nombres entre ( ) représentent l'ES.

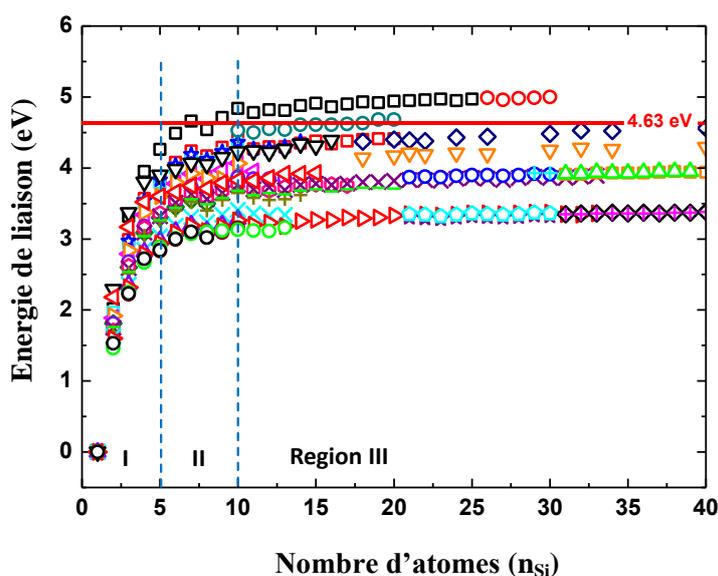
Post-HF Bases (OA)	MP2 aug-cc-pVTZ	MP2 6-31G (d)	MP4 6-31G*	CCSD(T) 6-31G(d)	<b>Valeurs moyennes</b>
C	3,93 (0.0019)	3.49 (0.0492)	3.15 (0.0489)	3.09 (0.0356)	<b>3.42 (0.0139)</b>
$\alpha$	-6,41 (0.0076)	-5.74 (0.2017)	-5.56 (0.2653)	-5.49 (0.2004)	<b>-5.80 (0.0065)</b>
$\beta$	2,04 (0.0039)	2.03 (0.1145)	1.78 (0.1200)	1.75 (0.0889)	<b>1.90 (0.0033)</b>

Il faut noter que la méthode de HF/6-31G\* (dans le cadran de la Fig. III. 2), considérée comme une méthode de base dans le calcul ab initio, présente le même comportement exponentielle de  $E_b$  en fonction de  $n_{Si}$  précédemment observé par les méthodes HF avancées.

### III. 2. 2. 1. 2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

#### *A. Observation de la dépendance énergie-taille dans la gamme [1 - 40 at.]*

Pour développer cette étude, nous avons examiné la dépendance  $E_b$ - $n_{Si}$  par une autre catégorie de méthodes et dans une gamme plus large d'atomes ( $n_{Si} \leq 40$  at.). Les résultats typiques calculés par les méthodes DFT incluant les différentes approximations pures (LDA, GGA) et hybrides, les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation ainsi que les différentes bases d'orbitales atomiques (OA) sont bien illustrés sur la Fig. III. 3.



**Fig. III. 3.** Energies de liaison des agrégats de  $Si_n$  ( $1 \leq n_{Si} \leq 40$ ) en fonction de nombre d'atomes calculées par les méthodes DFT : (a) LDA :  $\square$  : FP-LMTO [3],  $\circ$  : FP-LMTO [26],  $\square$  : VWN/ET-QZ3p [4],  $\square$  : VWN/DNP [11],  $\star$  : PBE/6s5p3d [12],  $\triangleleft$  : Ceperlay and Alder/PW [2],  $\triangleright$  : PLSD/PW [13],  $\diamond$  : PW-VWN/TZP [14],  $\square$  : PBE/PW [27], (b) GGA :  $\diamond$  : PBE/PAW [15],  $\star$  : PW91/DNP [16],  $\times$  : PW91/6-311++G(2d) [5],  $+$  : PW91/DND [17],  $-$  : PWB/DNP [11],  $\times$  : RPBE/DND [18],  $\triangle$  : BLYP/ET-QZ3p [4],  $\circ$  : PBE/PW [28],  $\square$  : PBE/PW [29],  $+$  : PBE/DND [30],  $\triangle$  : PW91/PAW [31] et (c) hybrides :  $\nabla$  : B3PW91/LanL2DZ [19],  $\triangleleft$  : B3LYP/LanL2DZ [20],  $\triangleright$  : B3LYP/6-311++G(2d) [5],  $\circ$  : B3LYP/6-311 G\* [4],  $\square$  : B3LYP/6-31 G(d) [8],  $\star$  : B3LYP/6-311+G(d) [21],  $\star$  : B3LYP/6-31G(d) [28],  $\diamond$  : B3LYP/6-311G(2d) [29],  $\square$  : BLYP/PW [28],  $+$  : BLYP/PW [29],  $\diamond$  : B3PW91/LanL2DZ [32],  $\triangleright$  : B3PW91/SDDALL [32]. La ligne horizontale continue : — correspond à l'énergie de cohésion du Si massif (4.63 eV) [33].

Sur la base des courbes tracées sur la Fig. III. 3, qui sont subdivisées en trois régions, un certain nombre de remarques importantes peuvent être formulées:

- Région initiale (I): correspondante aux petits agrégats ( $n_{Si} \leq 5$ ): l'énergie de liaison augmente rapidement avec l'augmentation de nombre d'atomes de Si.
- Région de transition (II): correspondante aux agrégats de dimensions comprises entre 5 et 10 atomes ( $5 \leq n_{Si} \leq 10$ ): la croissance de l'énergie est très lente.
- Région de saturation (III): correspondante aux agrégats de taille moyenne ( $n_{Si} > 10$ ): l'énergie de liaison présente une réponse macroscopique et devient comparable à l'énergie de cohésion de silicium massif (4.63 eV, —) [33]. En revanche, les principales écarts ( $\approx$  quelques eV) entre les différents résultats reflètent en partie les diverses approximations utilisées ainsi que les différentes conditions de simulation.

Il est important de signaler que le régime III se caractérise par l'indépendance de l'énergie de liaison par rapport au  $n_{Si}$ . Par conséquent, il convient de conclure que les deux formes de Si (nano- et massive) se comportent de manière identique à partir d'une taille critique ( $n_{Si} \approx$

10 at.) pour laquelle  $E_{b(Si_n)} \approx E_{b(massif)} = 4.63$  eV, représentée par la ligne horizontale pointillée.

### B. Modélisation de la dépendance énergie-taille dans la gamme [1 - 10 at.]

Afin d'examiner, quantitativement, l'effet de la taille et de la méthode de calcul sur la stabilité de  $Si_n$  clusters, on se concentre sur les deux premières régions de la Fig. III. 3 qui correspondent à  $n_{Si} \leq 10$  où les effets de la taille nanométrique sont très importants. Il s'agit en particulier d'utiliser les trois approximations: LDA, GGA et hybrides. Les résultats considérés sont mieux illustrés sur la Fig. III. 4 en terme d'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes de silicium pour:

- (i) Méthodes LDA: FP-LMTO [3], VWN/ET-QZ3p [4], VWN/DNP [11], PBE/6s5p3d [12], Ceperlay and Alder/PW [2], PLSD/PW [13] et PW-VWN/TZP [14] (Fig. III. 4a),
- (ii) Méthodes GGA: PBE/PAW [15], PW91/DNP [16], PW91/6-311++G(2d) [5], PW91/DND [17], PWB/DNP [11], RPBE/DND [18], BLYP/ET-QZ3p [4] (Fig. III. 4b) et
- (iii) Méthodes Hybrides: B3PW91/LanL2DZ [19], B3LYP/LanL2DZ [20], B3LYP/6-311++G (2d) [5], B3LYP/6-311 G\* [4], B3LYP/6-31G (d) [8] et B3LYP/6-311+G (d) [21] (Fig. III. 4c).

Dans le formalisme de la DFT, nous constatons la même évolution de  $E_b$  en fonction de  $n_{Si}$  que pour les méthodes HF et Post-HF. Ainsi, la dépendance  $E_b-n_{Si}$  pourrait aussi être exprimée par la même formule exponentielle déduite précédemment (Eq. III. 1).

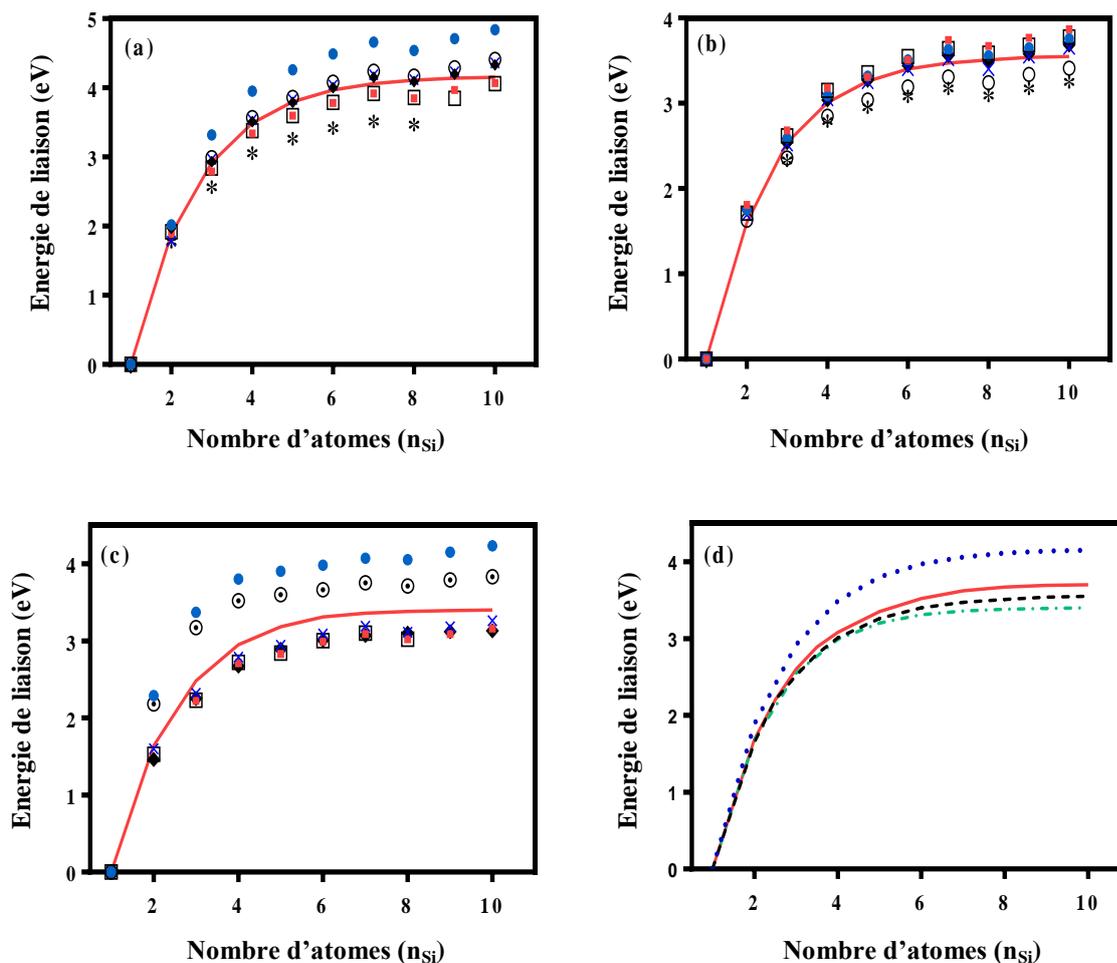
Dans le tableau III. 3, nous avons inclus les valeurs moyennes à partir desquelles les fonctions quantifiées  $E_b = f(n_{Si})$  suivantes sont déterminées:

$$(E_b)_{LDA} = 4.17 - 7.59 \exp(-n_{Si}/1.66) \quad (III. 3)$$

$$(E_b)_{GGA} = 3.56 - 6.60 \exp(-n_{Si}/1.61) \quad (III. 4)$$

$$(E_b)_{Hybr.} = 3.41 - 7.08 \exp(-n_{Si}/1.42) \quad (III. 5)$$

Ces relations (III. 3 – III. 5) étant analytiquement tracées en traits continus (—) dans les Fig. III. 4 (a-c), respectivement; il est évident que les approximations moyennes sont en concordance avec toutes les variantes de la DFT, confirmant ainsi leur fiabilité.



**Fig. III. 4.** Energies de liaison des petits agrégats de  $Si_n$  ( $1 \leq n_{Si} \leq 10$ ) en fonction de nombre d'atomes calculées par les méthodes DFT: (a) LDA : ■: CA/PW [2], ●: FP/LMTO [3], ○: VWN/ET-QZ3p [4], ◆: VWN/DNP [11], \*: PW-VWN/TZP [14], □: PLSD/PW [13], ×: PBE/6s5p3d [12], (b) GGA: \*: BLYP/ET-QZ3p [4], ◆: PWB/DNP [11], □: PW91/DNP [17], ●: PW91/6-311++G(2d) [5], ×: PW91/DND [16], ■: PBE/PAW [15], ○: RPBE/DND [18], (c) hybrides: ■: B3LYP/6-311 G\* [4], ×: B3LYP/6-311++G(2d) [5], ○: B3LYP/LanL2DZ [20], ◆: B3LYP/6-31 G(d) [8], □: B3LYP/6-311+G(d) [21], ●: B3PW91/LanL2DZ [19]. (d) Etude comparative des méthodes DFT: .....: LDA (Eq. III. 3), ---: GGA (Eq. III. 4) and - · - · : hybrides (Eq. III. 5). La ligne continue: — correspond au meilleur ajustement et indique les prédictions analytiques des Eqs. (III. 3 - III. 6).

Les trois variantes de la DFT (LDA, GGA, hybrides), représentées par les équations (III. 3), (III. 4) et (III. 5), sont schématisées sur la Fig. III. 4d afin d'obtenir un résultat d'unicité désigné par  $(E_b)_{DFT}$ . Le petit désaccord apparent entre les trois énergies calculées  $(E_b)_{LDA} > (E_b)_{GGA} > (E_b)_{Hybr}$  reflète, outre le choix du fonctionnel d'échange et de corrélation, le choix de la base d'orbitale atomique utilisée dans le procédé de calcul.

Le calcul des valeurs moyennes a permis de déboucher sur un joli résultat, représenté graphiquement (—) sur la Fig. III. 4d:

$$(E_b)_{DFT} = 3.71 - 7.09 \exp(-n_{Si}/1.56) \quad (\text{III. 6})$$

Une erreur standard  $\leq 0,01$  signifie que nous sommes très près de notre approche ciblée, ce qui est bon.

**Tableau III. 3.** Constantes caractéristiques C,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de  $Si_n$  calculés par les méthodes LDA, GGA et hybrides. Nombres entre ( ) représentent l'ES.

LDA Bases	FP LMTO	VWN ET-QZ3p	VWN DNP	PBE 6s5p3d	C-A PW	PLSD PW	PW-VWN TZP	Valeurs Moyennes
C	4.77 (0.0433)	4.34 (0.0355)	4.24 (0.0353)	4.30 (0.0367)	3.99 (0.0319)	3.96 (0.0342)	3.56 (0.0284)	<b>4.17 (0.0013)</b>
$\alpha$	-8.52 (0.2487)	-7.68 (0.1928)	-7.60 (0.2104)	-7.61 (0.2015)	-7.27 (0.2021)	-7.46 (0.2430)	-6.99 (0.1752)	<b>-7.59 (0.0079)</b>
$\beta$	1.73 (0.0699)	1.75 (0.0671)	1.70 (0.0640)	1.77 (0.0659)	1.65 (0.0608)	1.57 (0.0643)	1.47 (0.040)	<b>1.66 (0.0023)</b>
GGA Bases	PBE PAW	PW91 DNP	PW91 6-311++G (2d)	PW91 DND	PWB DNP	RPBE DND	BLYP ET-QZ3p	Valeurs Moyennes
C	3.77 (0.0465)	3.72 (0.0242)	3.69 (0.0294)	3.57 (0.0338)	3.61 (0.0306)	3.35 (0.0272)	3.23 (0.0242)	<b>3.56 (0.0022)</b>
$\alpha$	-6.86 (0.2951)	-6.84 (0.1562)	-6.75 (0.1893)	-6.66 (0.2280)	-6.68 (0.2048)	-6.23 (0.1840)	-6.27 (0.1841)	<b>-6.61 (0.0147)</b>
$\beta$	1.65 (0.0940)	1.64 (0.0492)	1.64 (0.0605)	1.60 (0.0710)	1.61 (0.0639)	1.60 (0.0610)	1.51 (0.0608)	<b>1.61 (0.0046)</b>
Hybrides Bases	B3PW91 LanL2DZ	B3LYP LanL2DZ	B3LYP 6-311++G (2d)	B3LYP 6-311 G*	B3LYP 6-31 G (d)	B3LYP 6-311+ G(d)	Valeurs moyennes	
C	4.12 (0.0299)	3.76 (0.0219)	3.21 (0.0238)	3.12 (0.0261)	3.14 (0.0019)	3.10 (0.0343)	<b>3.41 (0.0046)</b>	
$\alpha$	-9.39 (0.3588)	-9.13 (0.3090)	-6.20 (0.1814)	-5.87 (0.1778)	-5.90 (0.0130)	-6.00 (0.2012)	<b>-7.08 (0.0375)</b>	
$\beta$	1.21 (0.0482)	1.13 (0.0375)	1.51 (0.0544)	1.58 (0.0681)	1.59 (0.0045)	1.51 (0.0683)	<b>1.42 (0.0096)</b>	

### III. 2. 2. 1. 3. Méthode de Monte Carlo (DMC)

Pour compléter cette étude, nous nous sommes intéressés à une autre catégorie de méthodes ab initio [22]. De nouveau, un comportement, tout comme ceux qui précèdent, est obtenu, ce qui indique qu'il a pu s'exprimer de la même manière que l'Eq. (III. 1):

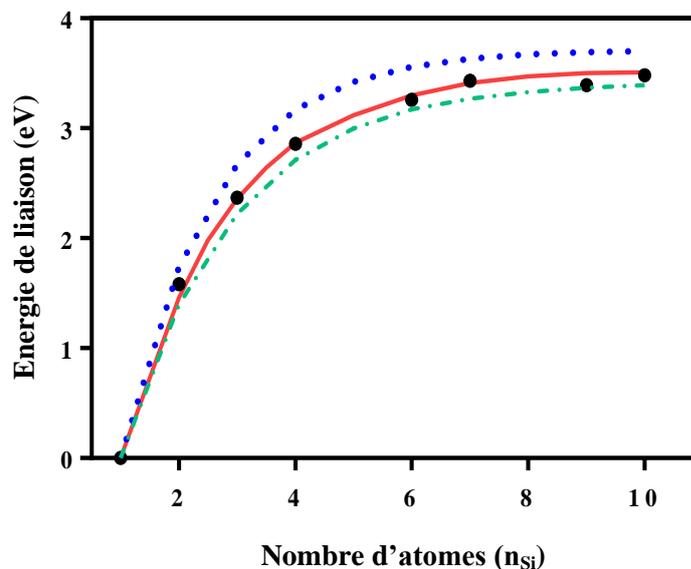
$$(E_b)_{DMC} = 3.47 - 6.21 \exp(-n_{Si}/1.71) \quad (III. 7)$$

### III. 2. 2. 1. 4. Généralisation des méthodes non-empiriques

Afin de généraliser l'étude et décrire les méthodes non-empiriques par une seule équation,  $(E_b)_{non-empir}$ , nous présentons dans la Fig. III. 5, les courbes déduites précédemment:  $(E_b)_{Post-HF}$ ,  $(E_b)_{DFT}$  et  $(E_b)_{DMC}$ . Conformément à l'approche ci-dessus, consistant à calculer les valeurs moyennes des coefficients caractéristiques, nous obtenons la relation générale, (—), suivante:

$$(E_b)_{non-empir.} = 3.53 - 6.37 \exp(-n_{Si}/1.72) \quad (III. 8)$$

Les erreurs standard de C,  $\alpha$  et  $\beta$  sont 0.0023, 0.0131 et 0.0050, respectivement. Par conséquent, nous pouvons conclure que ces valeurs sont connues avec une assez bonne précision.



**Fig. III. 5.** Etude comparative des méthodes non-empiriques: - · - · : Post-HF (Eq. III. 2), ·····: DFT (Eq. III. 6) et ●: DMC (Eq. III. 7) appliqués aux petits clusters de  $Si_n$ . La ligne continue : — représente la prédiction non-empirique (Eq. III. 8).

### III. 2. 2. 2. Quantification de l'effet de la taille sur l'énergie de liaison calculée par les méthodes semi-empiriques et empiriques

Dans le but d'enrichir le présent travail et de valider les résultats obtenus précédemment par les méthodes non-empiriques (Eq. III. 8), nous abordons d'autres grandes familles de calcul: d'une part, les méthodes semi-empiriques représentées généralement par les modèles de Tight Binding (TB) et d'autre part, le potentiel empirique de Li, Johnston et Murrell (LJM). La Fig. III. 6 (a et b) regroupe certaines données de la variation de l'énergie de liaison en fonction de la taille de  $Si_n$  allant de 1 à 10 atomes tant pour les méthodes semi-empiriques: DF-TB [12], Nonorthogonal TB [23], TB [24], Nonconventional TB (NTB) [7], AM1 [25] que pour la méthode empirique LJM [6].

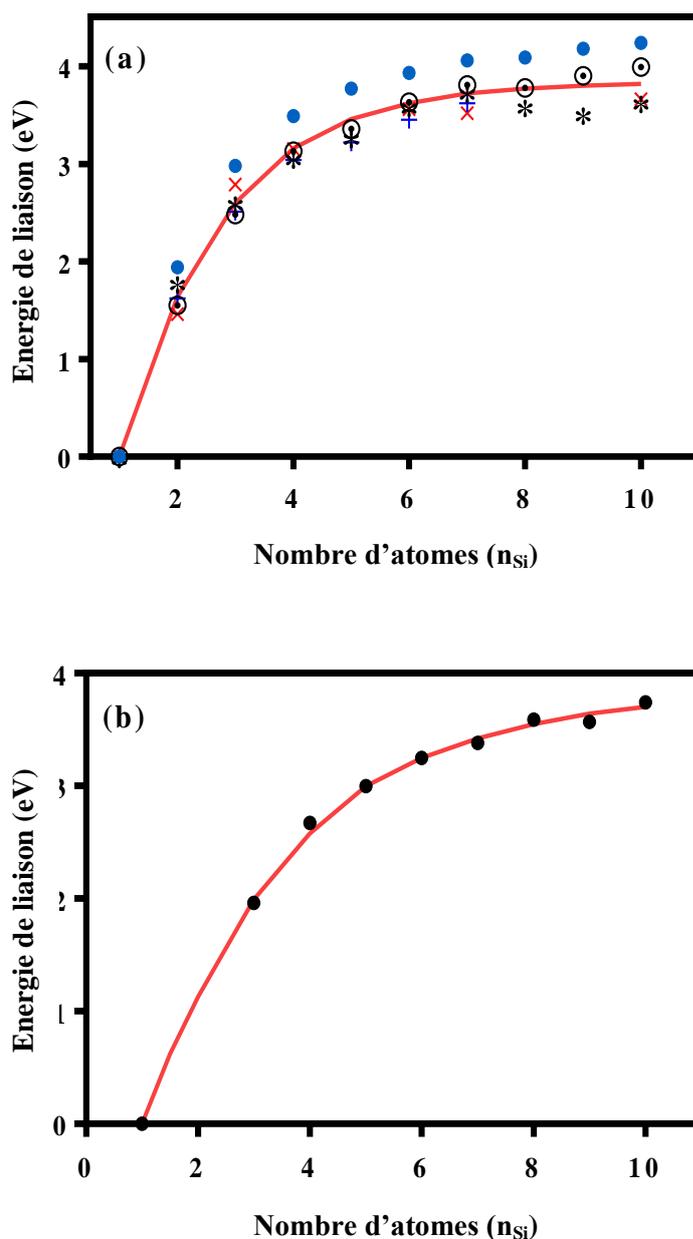
L'analyse de la Fig. III. 6 a révélé que, de nouveau, ces courbes oscillent de la même façon et montrent une relation exponentielle (avec l'ensemble des valeurs  $C$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  énumérées dans le tableau III. 4) semblable à celle obtenue pour la catégorie non-empirique, tout en effectuant le même type de calcul. Ainsi, les relations moyennes déduites pour les deux catégories de méthodes semi-empiriques/empiriques sont les suivantes:

$$(E_b)_{\text{semi-empir.}} = 3.84 - 6.90 \exp(-n_{Si}/1.73) \quad (\text{III. 9})$$

$$(E_b)_{\text{empir.}} = (E_b)_{\text{LJM}} = 3.82 - 5.60 \exp(-n_{Si}/2.63) \quad (\text{III. 10})$$

**Tableau III. 4.** Constantes caractéristiques  $C$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de  $Si_n$  calculés par les méthodes semi-empiriques et empiriques. Nombres entre ( ) représentent l'ES.

Semi-empr.	DF-TB	Nonorth. TB	TB	NTB	AM1	Valeurs moy.
$C$	4.18 (0.0251)	3.98 (0.0328)	3.66 (0.0499)	3.68 (0.0550)	3.69 (0.1083)	<b>3.84 (0.0025)</b>
$\alpha$	-7.64 (0.1597)	-6.50 (0.1330)	-6.88 (0.3499)	-6.49 (0.1813)	-6.99 (0.5588)	<b>-6.90 (0.0140)</b>
$\beta$	1.65 (0.0455)	2.04 (0.0674)	1.57 (0.1015)	1.76 (0.0871)	1.61 (0.1781)	<b>1.73 (0.0050)</b>



**Fig. III. 6.** Energies de liaison des petits agrégats de  $Si_n$  en fonction de nombre d'atomes calculées par: (a) méthodes semi-empiriques: ●: DF-TB [12], \*: TB [24], ○: Nonorthogonal TB [23], +: NTB [7], ×: AM1 [25] et (b) potentiel empirique LJM [6]. La ligne continue: — correspond au meilleur ajustement théorique.

### III. 2. 2. 3. Détermination et confrontation du modèle $E_b-n_{Si}$ aux données expérimentales

Les relations  $E_b-n_{Si}$  qui représentent les trois types de catégories (non-empiriques, semi-empiriques et empiriques) ont été clairement mises en évidence dans la Fig. III. 7 (a). Elles sont destinées à montrer la même allure exponentielle mais ne donnent pas pour autant lieu aux mêmes valeurs des constantes caractéristiques  $C$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ . Afin de généraliser l'étude et

déterminer une relation unique qui représente toutes les catégories non-empiriques, semi-empiriques et empiriques, nous abordons la même procédure de calcul; Les constantes sont respectivement tranchées en  $C_{\text{moy.}} = 3.73$  (0.0092),  $\alpha_{\text{moy.}} = -6.29$  (0.0349) et  $\beta_{\text{moy.}} = 2.03$  (0.0203). Par conséquent, on peut déduire la relation unique comme suit:

$$(E_b)_{Si} = 3.73 - 6.29 \exp(-n_{Si}/2.03) \quad (\text{III. 11})$$

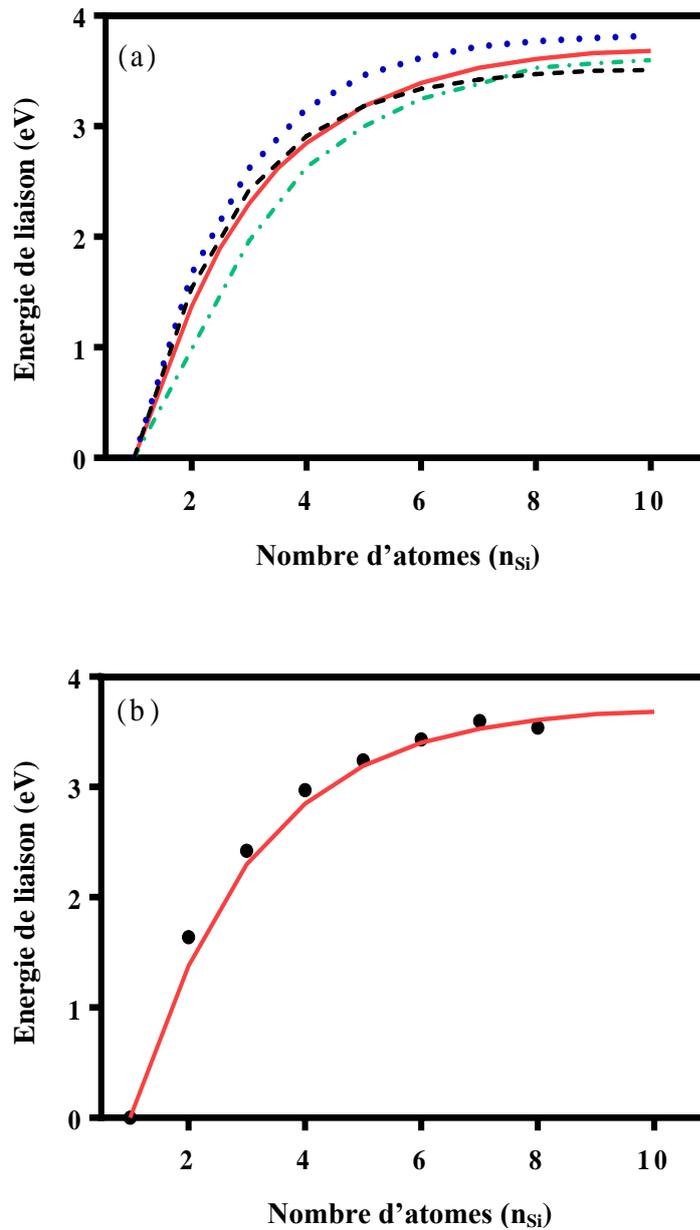
Sur le même graphique, nous projetons notre modèle déduit (Eq. III. 11, —). Nous constatons qu'un meilleur accord est trouvé.

Cette réussite nous a permis de comparer notre approche théorique développée (Eq. III. 11, —) à des mesures expérimentales disponibles dans la littérature [34], (Fig. III. 7 (b)). Un parfait accord théorie-expérience est obtenu.

Pour estimer la précision du modèle déduit, nous calculons les écarts en (%) par rapport aux valeurs de  $E_b$  obtenues expérimentalement, i.e.  $\Delta E_b = |E_{b(\text{exp})} - E_{b(\text{théo})}| / E_{b(\text{exp})}$ . Les résultats sont très encourageants, comme le prouve les faibles écarts (généralement  $\leq 5\%$ ). Les meilleures incertitudes obtenues sont:  $\Delta E_b = 0.87\%$  (pour  $n_{Si} = 6$ ),  $\Delta E_b = 1.54\%$  (pour  $n_{Si} = 5$ ),  $\Delta E_b = 1.94\%$  (pour  $n_{Si} = 7$ ) et  $\Delta E_b = 1.98\%$  (pour  $n_{Si} = 8$ ).

La formule,  $E_b$ - $n_{Si}$ , déduite peut servir comme une règle générale gouvernant l'évolution de l'énergie de liaison en fonction de la taille.

Enfin, il est utile de résumer l'ensemble des relations obtenues dans le tableau III. 5.



**Fig. III. 7.** (a) Représentation des relations modèles,  $E_b - n_{Si}$ , obtenues par les méthodes: ---: non-empiriques (Eq. III. 8), .....: semi-empiriques (Eq. III. 9) et - · - ·: empiriques (Eq. III. 10). La ligne continue: — correspond à la relation unique déterminée (Eq. III. 11); (b) Confrontation du modèle déduit (Eq. III. 11, —) aux :●: données expérimentales [34].

Tableau III. 5. Représentation de toutes les relations modèles,  $E_b$ -  $n_{Si}$ , obtenues par différentes méthodes.

A) NON-EMPIRICAL	A1- Post-HF	MP2/aug-cc-pVTZ -----> $E_b = 3.93 - 6.41 \exp(-n_{Si}/2.04)$	} $E_b = 3.42 - 5.80 \exp(-n_{Si}/1.90)$	} $(E_b)_{DFT} = 3.71 - 7.09 \exp(-n_{Si}/1.56)$	} $(E_b)_{non-empirical} = 3.53 - 6.37 \exp(-n_{Si}/1.72)$	} $(E_b)_{i-Si} = 3.73 - 6.29 \exp(-n_{Si}/2.03)$	
		MP2/6-31G(d) -----> $E_b = 3.49 - 5.74 \exp(-n_{Si}/2.03)$					
		MP4/6-31G* -----> $E_b = 3.15 - 5.56 \exp(-n_{Si}/1.78)$					
		CCSD (T)/6-31G(d) -----> $E_b = 3.09 - 5.49 \exp(-n_{Si}/1.75)$					
	A2-DFT	LDA	FP-LMTO -----> $E_b = 4.77 - 8.52 \exp(-n_{Si}/1.73)$				} $E_b = 4.17 - 7.59 \exp(-n_{Si}/1.66)$
			VWN/ET-QZ3p -----> $E_b = 4.34 - 7.68 \exp(-n_{Si}/1.75)$				
			VWN/DNP -----> $E_b = 4.24 - 7.60 \exp(-n_{Si}/1.70)$				
			BPE/6s5p3d -----> $E_b = 4.30 - 7.61 \exp(-n_{Si}/1.77)$				
			Cep. & Ald./PW -----> $E_b = 3.99 - 7.27 \exp(-n_{Si}/1.65)$				
			PLSD/PW -----> $E_b = 3.96 - 7.46 \exp(-n_{Si}/1.57)$				
PW-VWN/TZP -----> $E_b = 3.56 - 6.99 \exp(-n_{Si}/1.47)$							
A2-DFT	GGA	PBE/PAW -----> $E_b = 3.77 - 6.86 \exp(-n_{Si}/1.65)$	} $E_b = 3.56 - 6.60 \exp(-n_{Si}/1.61)$				
		PW91/DNP -----> $E_b = 3.72 - 6.84 \exp(-n_{Si}/1.64)$					
		PW91/6-311++G(2d)-----> $E_b = 3.69 - 6.75 \exp(-n_{Si}/1.64)$					
		PW91/DND -----> $E_b = 3.57 - 6.66 \exp(-n_{Si}/1.60)$					
		PWB/DNP -----> $E_b = 3.61 - 6.68 \exp(-n_{Si}/1.61)$					
		RPBE/DND -----> $E_b = 3.35 - 6.23 \exp(-n_{Si}/1.60)$					
		BLYP/ET-QZ3p -----> $E_b = 3.23 - 6.27 \exp(-n_{Si}/1.51)$					
		A2-DFT		Hybr.	B3PW91/LanL2DZ -----> $E_b = 4.12 - 9.39 \exp(-n_{Si}/1.21)$	} $E_b = 3.41 - 7.08 \exp(-n_{Si}/1.42)$	
B3LYP/LanL2DZ -----> $E_b = 3.76 - 9.13 \exp(-n_{Si}/1.13)$							
B3LYP/6-311++G(2d)-----> $E_b = 3.21 - 6.20 \exp(-n_{Si}/1.51)$							
B3LYP/6-311 G* -----> $E_b = 3.12 - 5.87 \exp(-n_{Si}/1.58)$							
B3LYP/6-31 G(d) -----> $E_b = 3.14 - 5.90 \exp(-n_{Si}/1.59)$							
B3LYP/6-311+ G(d) -----> $E_b = 3.10 - 6.00 \exp(-n_{Si}/1.51)$							
A3-DMC -----> $E_b = 3.47 - 6.21 \exp(-n_{Si}/1.71)$							
B) SEMI-EMPIRICAL	DF-TB	N-orth.TB -----> $E_b = 4.18 - 7.64 \exp(-n_{Si}/1.65)$	} $E_b = 3.84 - 6.90 \exp(-n_{Si}/1.73)$				
		TB -----> $E_b = 3.98 - 6.50 \exp(-n_{Si}/2.04)$					
		N-conv.TB -----> $E_b = 3.66 - 6.88 \exp(-n_{Si}/1.57)$					
		AM1 -----> $E_b = 3.68 - 6.49 \exp(-n_{Si}/1.76)$					
		AM1 -----> $E_b = 3.69 - 6.99 \exp(-n_{Si}/1.61)$					
C) EPIRICAL	LJM -----> $E_b = 3.82 - 5.60 \exp(-n_{Si}/2.63)$						

### III. 3. Généralisation des effets de la taille à d'autres types de matériaux

Afin d'enrichir et généraliser l'étude sur les nanoclusters de Si, nous avons étudié d'autres groupes et classes de matériaux. Ainsi, l'effet de la taille ( $n \leq 10$ ) sur l'énergie de liaison des nanoclusters des éléments tétravalents (Ge, Sn, C, Pb) et les métaux nobles (Au, Ag, Cu) a été étudié. Il est à noter que les mêmes approches de calcul précédemment appliquées au nano-Si ont été suivies pour ces nanomatériaux.

Dans un souci d'alléger ce chapitre, nous regroupons tous les tableaux des résultats obtenus en annexes A et B.

#### III. 3. 1. Effets de la taille sur l'énergie de liaison des nanoclusters des éléments tétravalents

Pour mieux illustrer les résultats concernant les éléments du groupe IV, nous présentons sur la Fig. III. 8 les variations de l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes ( $n \leq 10$ ) pour les nanoclusters de Ge, Sn, C et Pb. Il est clair que toutes les courbes suivent une même allure exponentielle avec des coefficients caractéristiques (les tableaux sont présentés en annexe A (1-8)).

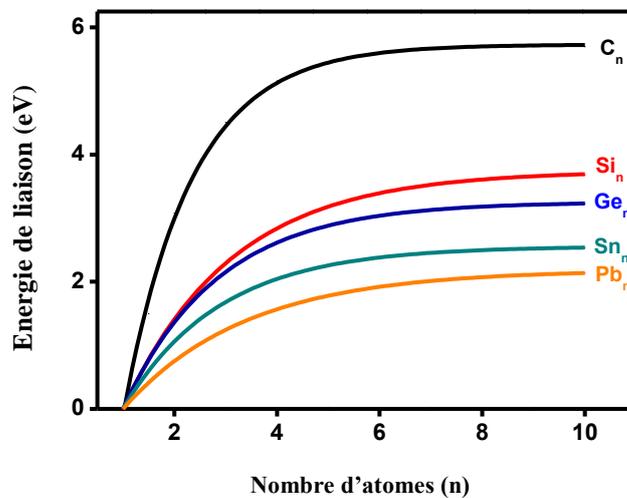


Fig. III. 8. Représentation des relations modèles,  $E_b-n$ , obtenues pour  $Ge_n$ ,  $Sn_n$ ,  $Pb_n$  et  $C_n$ . Pour comparaison, la relation  $E_b-n_{Si}$  (Eq. III. 11) est tracée sur la même figure.

Les lois de variation obtenues, par fitting, donnent les expressions suivantes :

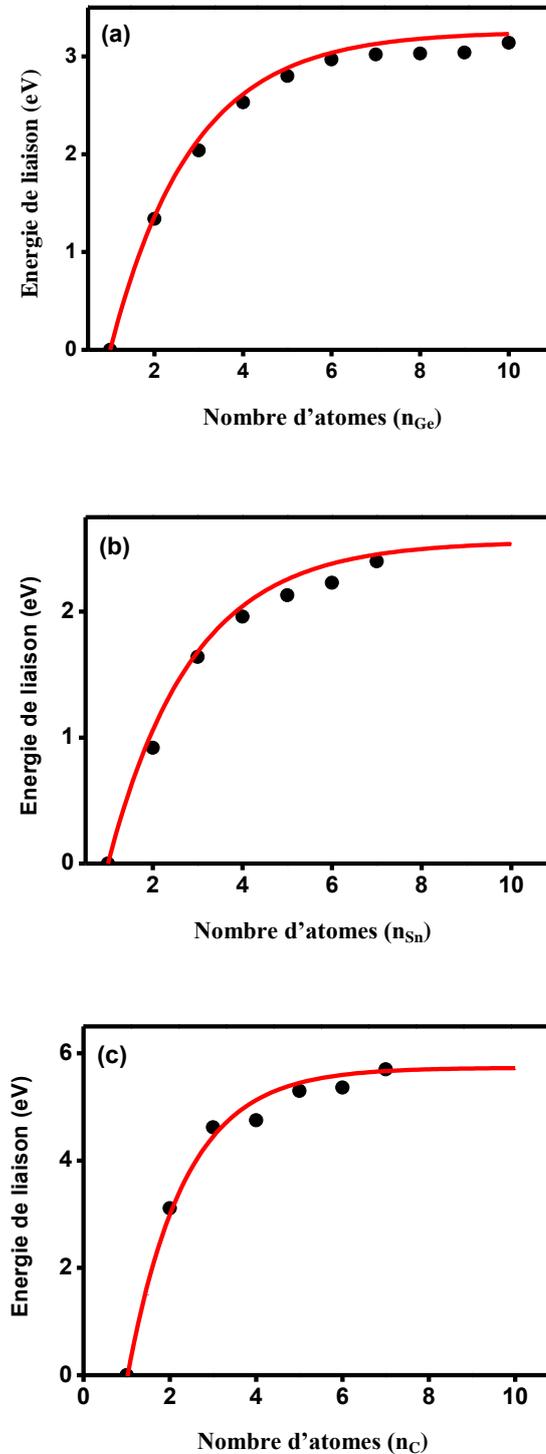
$$(E_b)_{Ge} = 3.25 - 5.65 \exp(-n_{Ge}/1.83) \quad (III.12)$$

$$(E_b)_{Sn} = 2.56 - 4.35 \exp(-n_{Sn}/1.88) \quad (III.13)$$

$$(E_b)_C = 5.71 - 12.53 \exp(-n_C/1.28) \quad (III.14)$$

$$(E_b)_{Pb} = 2.19 - 3.35 \exp(-n_{Pb}/2.37) \quad (III.15)$$

Pour valider ces variations nous avons confronté ces résultats (ligne continue) avec les données expérimentales dans la littérature (●●●) pour le nano-Ge [35], nano-Sn [36] et nano-C [37]. Un bon accord a été obtenu dans tous les cas.



**Fig. III. 9.** Effets du nombre d'atomes ( $n \leq 10$ ) sur l'énergie de liaison des nanoclusters des éléments tétravalents à partir des relations déduites (—) et des données expérimentales (●●●) dans la littérature: (a) pour le nano-Ge [35], (b) nano-Sn [36] et (c) nano-C [37].

### III. 3. 2. Effets de la taille sur l'énergie de liaison des nanoclusters des métaux nobles

Une étude similaire à la précédente, avec des métaux nobles ( $Au_n$ ,  $Ag_n$ ,  $Cu_n$ ), a été menée. Les tableaux des données sont présentés en annexe B (1-6). Sur la Fig. III. 10 nous représentons graphiquement des effets de la taille ( $n \leq 10$ ) sur l'énergie de liaison des nanoclusters de l'or, l'argent et le cuivre.

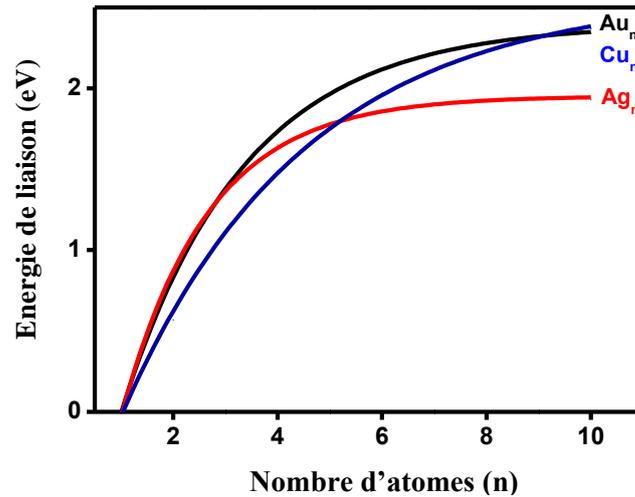


Fig. III. 10. Représentation des relations modèles,  $E_b$ -  $n$ , obtenues pour  $Au_n$ ,  $Ag_n$  et  $Cu_n$ .

Les relations analytiques déduites sont exprimées par :

$$(E_b)_{Au} = 2.39 - 3.86 \exp(-n_{Au}/2.24) \quad (III.16)$$

$$(E_b)_{Ag} = 1.94 - 4.02 \exp(-n_{Ag}/1.52) \quad (III.17)$$

$$(E_b)_{Cu} = 2.52 - 3.68 \exp(-n_{Cu}/3.15) \quad (III.18)$$

### III. 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un schéma précis et rapide pour le calcul de l'énergie de liaison des nanoagrégats de silicium ( $Si_n$ ) et d'autres matériaux ( $Ge_n$ ,  $Sn_n$ ,  $Pb_n$ ,  $C_n$ ,  $Au_n$ ,  $Ag_n$ ,  $Cu_n$ ). Ce travail débouche sur des résultats d'unicité pour le problème de modélisation de l'énergie de liaison par une seule équation théorique. Il généralise plusieurs travaux existants dans la littérature qui traitent le même cas.

Les formules  $E_b$ - $n$ , déduites, peuvent servir comme des règles générales gouvernant l'évolution de l'énergie de liaison en fonction de la taille. Ainsi, elles peuvent offrir un compromis très acceptable entre la précision et les ressources (temps et effort pour effectuer le calcul).

*Références*

- [1] K. Raghavachari, C.M. Rohlfing, *Journal of Chemical Physics* 89 (1988), 2219.
- [2] C. Majumder, S. K. Kulshreshtha, *Physical Review B* 69 (2004), 115432-1.
- [3] B. X. Li, P. L. Cao, S. C. Zhan, *Physics Letters A* 316 (2003), 252.
- [4] C. Pouchan, D. Bégue, D. Y. Zhang, *Journal of Chemical Physics* 121 (2004), 4628.
- [5] W. Qin, W. C. Lu, L. Z. Zhao, Q. J. Zang, C. Z. Wang, K. M. Ho, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), 455501.
- [6] D. J. Wales, M. C. Waterworth, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88 (1992), 3409.
- [7] Z. M. Khakimov, P. L. Tereshchuk, N. T. Sulaymanov, F. T. Umarova, M. T. Swihart, *Physical Review B* 72 (2005), 115335-1.
- [8] S. Nigam, C. Majumder, S. K. Kulshreshtha, *Journal of Chemical Physics* 121 (2004), 7756.
- [9] S. Nigam, C. Majumder, S. K. Kulshreshtha, *Journal of Chemical Physics* 125 (2006), 074303.
- [10] X. Zhu, X. C. Zeng, *Journal of Chemical Physics* 118 (2003), 3558.
- [11] B. Liu, Z. Y. Lu, B. Pan, C. Z. Wang, K. M. Ho, A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *Journal of Chemical Physics* 109 (1998), 9401.
- [12] A. Sieck, D. Porezag, Th. Frauenheim, *Physical Review A* 56 (1997), 4890.
- [13] S. Wei, R. N. Barnett, U. Landman, *Physical Review B* 55 (1997), 7935.
- [14] R. Fournier, S. B. Sinnott, A. E. DePristo, *Journal of Chemical Physics* 97 (1992), 4149.
- [15] F. C. Chuang, Y.Y. Hsieh, C. C. Hsu, M. A. Albao, *Journal of Chemical Physics* 127 (2007), 144313-1.
- [16] T. G. Liu, G. F. Zhao, Y. X. Wang, *Physics Letters A* 375 (2011), 1120.
- [17] J. Wang, J. Zhao, L. Ma, B. Wang, G. Wang, *Physics Letters A* 367 (2007), 335.
- [18] T. T. Cao, L. X. Zhao, X. J. Feng, Y. M. Lei, Y. H. Luo, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 895 (2009), 148.
- [19] J. Wang, Y. Liu, Y. C. Li, *Physics Letters A* 374 (2010), 2736.
- [20] L. J. Guo, X. Liu, G. F. Zhao, Y. H. Luo, *Journal of Chemical Physics* 126 (2007), 234704-1.
- [21] C. Xiao, A. Abraham, R. Quinn, F. Hagelberg, W. A. Lester, *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002), 11381.
- [22] J. C. Grossman, L. Mitas, *Physical Review Letters* 74 (1995), 1323.
- [23] M. Menon, K. R. Subbaswamy, *Physical Review B* 55 (1997), 9231.

- [24] C. Jo, K. Lee, *Physics Letters A* 263 (1999), 376.
- [25] A. M. Mazzone, *Computational Materials Science* 39 (2007), 393.
- [26] B. X. Li, P. L. Cao, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001), 10865.
- [27] M. A. Belkhir, S. Mahtout, I. Belabbas, M. Samah, *Physica E* 31 (2006), 86.
- [28] S. Yoo, X. C. Zeng, *the journal of chemical physics* 124 (2006), 054304.
- [29] S. Yoo, N. Shao, C. Koehler, T. Fraunhaum, X. C. Zeng, *the journal of chemical physics* 124 (2006), 164311.
- [30] L. Z. Zhao, W. C. Lu, W. Qin, C. Z. Wang, K. M. Ho, *Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008), 5815.
- [31] R. L. Zhou, B.C. Pan, *European Physical Journal D* 47 (2008), 367.
- [32] O. Oña, V. E. Bazterra, M. C. Caputo, J. C. Facelli, P. Fuentealba, M. B. Ferraro, *Physical Review A* 73 (2006), 053203-1.
- [33] C. Kittel, livre "Introduction à la physique de l'état solide", Dunod, Paris, (2007).
- [34] R.W. Schmude, Q. Ran, K.A. Gingerich, J.E. Kingcade, *Journal of Chemical Physics* 102 (1995), 2574.
- [35] S. Ma, G. Wang, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 767 (2006), 75.
- [36] C. Jo, K. Lee, *Journal of Chemical Physics* 113 (2000), 7268.
- [37] X. Lianga, Y. H. Luo, X. J. Feng, T.T. Cao, L. X. Zhao, *The European Physical Journal D* 46 (2008), 93.

## Chapitre IV

## *Influence du diamètre de nanofils de ZnO et SiC/SiO<sub>2</sub> sur les différentes propriétés acoustiques*

*"An expert is a person who has made all the mistakes  
that can be made in a very narrow field"*

**N. Bohr**

### *Plan du chapitre*

<b>IV. 1.</b> Introduction	87
<b>IV. 2.</b> Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur les différentes propriétés acoustiques	87
<b>IV. 2. 1.</b> Méthodologie et établissement d'une approche prédictive	87
<b>IV. 2. 2.</b> Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur le module de Young	87
<b>IV. 2. 3.</b> Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur les paramètres élastiques	91
<b>IV. 2. 4.</b> Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur R( $\theta$ ) et V(z)	92
<b>IV. 2. 5.</b> Modélisation du comportement nanomécanique	94
<b>IV. 3.</b> Influence du diamètre de nanofil coaxial de SiC/SiO <sub>2</sub> sur les différentes propriétés acoustiques	96
<b>IV. 3. 1.</b> Méthodologie et procédure de calcul	96
<b>IV. 3. 2.</b> Effets du diamètre de nanofils de SiC/SiO <sub>2</sub> sur les paramètres élastiques	97
<b>IV. 3. 3.</b> Effets du diamètre de nanofils de SiC/SiO <sub>2</sub> sur R( $\theta$ ) et V(z)	98
<b>IV. 3. 4.</b> Modélisation des paramètres acoustiques pour différents diamètres de SiC/SiO <sub>2</sub>	99
<b>IV. 4.</b> Conclusion	103
References	104

## IV. 1. Introduction

Après avoir analysé les résultats de l'effet de la taille ( $n \leq 10$ ) sur l'énergie de liaison des nanoclusters de différents types dans le chapitre III, ce chapitre propose de mener une étude sur l'effet du diamètre des nanofils semi-conducteurs (ZnO et SiC/SiO<sub>2</sub>) sur les propriétés acoustiques.

## IV. 2. Influence du diamètre de nanofil de ZnO sur les différentes propriétés acoustiques

### IV. 2. 1. Méthodologie et établissement d'une approche prédictive

Grâce à la technologie avancée, plusieurs méthodes de caractérisation nanomécanique sous différents modes de chargement (tension, flambage et résonance) [1-6] ont été développées puis largement utilisées dans le but d'évaluer des paramètres élastiques. Dans ce travail, l'objectif est d'établir une approche théorique sous forme d'équation algébrique qui permet de calculer récursivement les paramètres élastiques d'un nanofil de ZnO de taille inférieure ou égale à 100 nm. Cette approche repose principalement sur quatre points:

- **Choix des données:** Cette première étape est cruciale car elle est motivée par la collection et l'exploitation des récents résultats représentatifs du module de Young,  $E$ , obtenus par la simulation de dynamique moléculaire et par les méthodes expérimentales les plus courantes dans la littérature. L'organigramme de la Fig. IV. 1 donne les détails et les étapes de la démarche suivie.

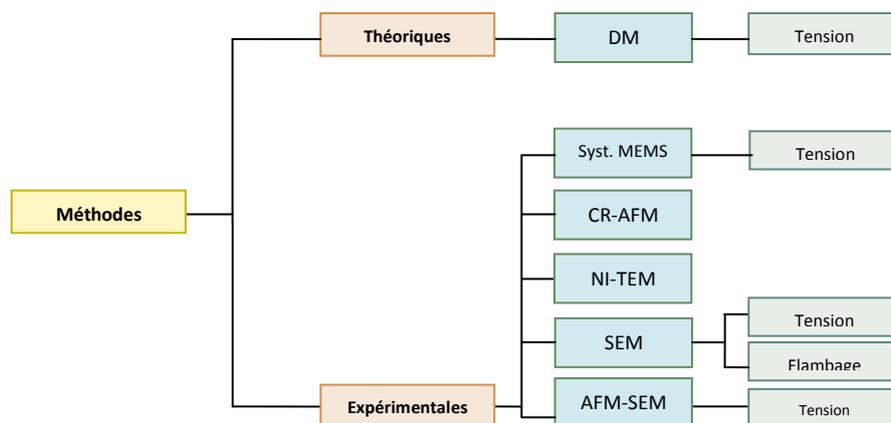


Fig. IV. 1. Diagramme des méthodes théoriques/expérimentales les plus largement utilisées dans le calcul/mesure de module de Young,  $E$ , de ZnO nanofils.

- **Quantification de l'effet de la taille (diamètre) sur le module de Young calculé/mesuré par différentes méthodes:** Cette démarche requiert la visualisation des données numériques et leur transformation en graphiques (le module de Young, E, en fonction du diamètre,  $D_{n-fil}$ ) puis la détermination de la variation analytique  $E = f(D_{n-fil})$  par la méthode d'ajustement qui se fera dans le premier régime où se manifeste l'effet de la taille nanométrique.
- **Détermination des autres paramètres élastiques:** Lors de cette étape, nous examinons l'effet du diamètre sur les paramètres élastiques suivants: module de cisaillement, G, module de compressibilité, B, coefficient de Poisson,  $\nu$ , vitesse longitudinale,  $V_L$ , et vitesse transversale,  $V_T$ . Ces paramètres sont liés entre eux par les relations suivantes [7, 8]:

$$E/G = 2.587 \quad (IV. 1)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (IV. 2)$$

$$E = G(3V_L^2 - 4V_T^2)/(V_L^2 - V_T^2) = \rho V_T^2(3V_L^2 - 4V_T^2)/(V_L^2 - V_T^2) \quad (IV. 3)$$

$$B = \rho (V_L^2 - 3/4 V_T^2) \quad (IV. 4)$$

$$\nu = E/2 (\rho V_T^2) - 1 \quad (IV. 5)$$

- **Procédure de calcul par la microscopie acoustique:**

Pour chaque structure caractérisée par " $E/D_{n-fil}$ ", la procédure de calcul s'illustre très bien à partir notamment de quatre étapes usuelles:

(i) Introduire les vitesses acoustiques ( $V_L$  et  $V_T$ ), déduites ci-dessus (Eqs. IV. 2 et IV. 3), dans le programme de simulation SAM, sous certaines conditions: un demi angle d'ouverture de la lentille de 50°, une fréquence de travail égale à 142 MHz et le Fréon comme liquide de couplage ( $V_{liq} = 716$  m/s et  $\rho = 1.57$  g/cm<sup>3</sup>).

(ii) Calculer les coefficients de réflexion,  $R(\theta)$ , pour chaque combinaison " liquide de couplage/ZnO nanofils". Le coefficient de réflexion est une fonction complexe qui montre des fluctuations à la fois au niveau de l'amplitude et de la phase. Mathématiquement, il peut s'exprimer par [9-11]:

$$R(\theta) = (Z_{sol} - Z_{liq})/(Z_{sol} + Z_{liq}) \quad (IV. 6)$$

où  $Z_{\text{liq}} = \rho_{\text{liq}} V_{\text{liq}}/\cos\theta$  est l'impédance acoustique dans le liquide (avec  $V_{\text{liq}}$  est la vitesse des ondes dans le liquide qui a une densité  $\rho_{\text{liq}}$ ) et  $Z_{\text{sol}} = Z_L \cos^2(2\theta_L)/Z_T \sin^2(2\theta_T)$  est l'impédance dans le solide (avec  $\theta_L$  et  $\theta_T$  sont respectivement les angles critiques correspondant à l'excitation du mode longitudinale et transversal.  $Z_L$  et  $Z_T$  sont respectivement les impédances acoustiques longitudinale et transversale dans le solide).

(iii) Déduire les signatures acoustiques,  $V(z)$  courbes, à partir de [12] :

$$V(z) = \int P^2(\theta)R(\theta)\exp(2jk_0z\cos\theta)\sin\theta\cos\theta d\theta \quad (\text{IV. 7})$$

avec  $R(\theta)$  le coefficient de réflexion,  $P(\theta)$  la fonction pupille de la lentille,  $\theta$  l'angle entre un vecteur d'onde  $k$  et l'axe de la lentille,  $z$  est la distance focale et  $k_0 = 2\pi/\lambda$  est le nombre d'onde dans le liquide,  $j=\sqrt{-1}$ .

(iv) Traiter les signatures acoustiques par la transformée de Fourier rapide, FFT, pour en déduire les vitesses de Rayleigh,  $V_R$  [9] :

$$V_R = V_{\text{liq}}/\sqrt{1 - (1 - V_{\text{liq}}/2f \Delta Z)^2} \quad (\text{IV.8})$$

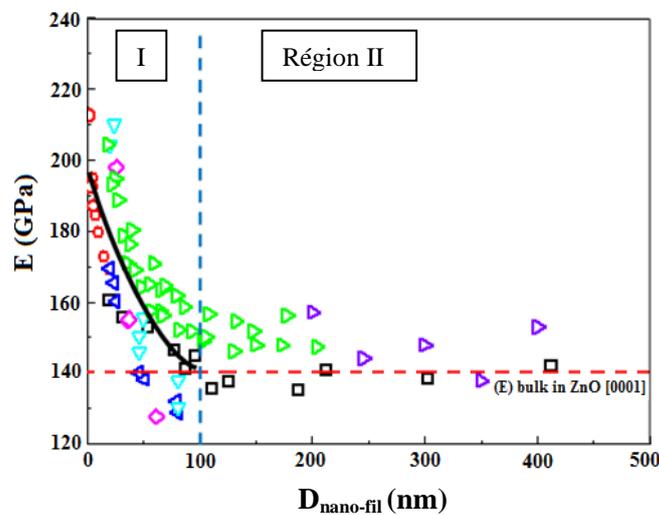
### IV. 2. 2. Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur le module de Young

Sur le besoin de recherche portant en particulier sur la réponse nanomécanique des nanofils de ZnO orientés selon la direction [0001] et sur la nécessité d'une explication donc, évaluation quantitative de la tendance générale du module de Young en fonction du diamètre, nous considérons les meilleurs résultats des travaux publiés à ce jour calculés/mesurés par différents outils théoriques/expérimentaux [1-6]. Ces résultats sont exploités au cours de notre travail. Ils ont pour objectif d'élaborer une approche de "E-D<sub>n-fil</sub>" décrivant les nanosystèmes de ZnO.

La Fig. IV. 2 traduit la réponse du module de Young en fonction du diamètre allant de 1 nm à 400 nm. Les valeurs collectées sont calculées à la fois par la méthode théorique de dynamique moléculaire via le potentiel empirique de type Buckingham: tension [1, 3] et mesurées par toute une gamme d'instruments expérimentaux: système micromécanique (système MEMS): tension [1], microscope à force atomique à résonance de contact (CR-AFM) [4], nanoindentation-microscopie électronique à transmission (NI-TEM) [2],

microscopie électronique à balayage (SEM): tension [5], SEM: flambage [5], AFM cantilever in situ SEM: tension [6].

Il apparaît clairement que l'évolution générale des courbes E-D<sub>n-fil</sub> obtenues par le panel des différentes méthodes est caractérisée par une diminution initiale suivie par une tendance à la saturation. Cependant, de légers décalages de l'ordre de quelques GPa, comme nous le voyons, ont été constatés entre les différents résultats; les principaux écarts tiennent dans (i) les erreurs expérimentales, (ii) les différents modes de chargement ainsi que (iii) les différentes structures algorithmiques des programmes et les différentes conditions de simulation.



**Fig. IV. 2.** Influence du diamètre de ZnO nanofils sur le module de Young (i) calculé par MD: Tension [1, 3] et (ii) mesuré par : Systèmes MEMS: tension [1], CR-AFM [4], NI-TEM [2], SEM: tension [5], SEM: flambage [5], AFM Cantilever in situ SEM: tension [6]. La ligne horizontale pointillée (---) correspond au module de Young du ZnO massif selon la direction [0001] [13]; La ligne continue (—) correspond à un ajustement théorique dans le premier régime.

A ce titre, la Fig. IV. 2, présentée ci-dessus, nous permet de distinguer deux domaines de tailles dont le premier sera la ligne directrice de ce présent travail.

- Régime I (régime initial): correspondant aux petits diamètres ( $1 \text{ nm} \leq D_{\text{n-fil}} \leq 100 \text{ nm}$ ). Il apparaît que souvent, plus le diamètre est petit plus le module de Young est grand.
- Régime II (régime de saturation): correspondant aux larges diamètres ( $100 \text{ nm} \leq D_{\text{n-fil}} \leq 400 \text{ nm}$ ). Celui-ci se caractérise par l'indépendance du module de Young par rapport au  $D_{\text{wire}}$ . Par conséquent, il convient de conclure que les deux formes de ZnO (nano- et massive) se comportent de manière identique à partir d'une taille critique ( $D_{\text{n-fil}} \approx 100$

nm) pour laquelle  $E_{n\text{-fil}} \approx E_{\text{massif}} = 140$  GPa, représentée par la ligne horizontale pointillée.

Afin de modéliser la dépendance  $E$ - $D_{n\text{-fil}}$  dans le régime initial, nous ajustons cette partie avec une fonction exponentielle (ligne continue, —), ce qui permet d'arriver à quelque chose d'abouti:

$$E = 127 + 75.37 \exp(-D_{n\text{-fil}}/58.38) \quad (\text{IV. 9})$$

La réussite de cette étude modèle nous a amené à élargir nos investigations aux d'autres paramètres élastiques.

### IV. 2. 3. Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur les paramètres élastiques

Pour calculer les différents paramètres élastiques de ZnO nanofils ( $E$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $\nu$ ,  $V_L$  et  $V_T$ ) et afin de poursuivre le développement analytique, en s'appuyant sur la relation  $E$ - $D_{n\text{-fil}}$  (Eq. IV. 9), précédemment déduite, ainsi que les Eqs. IV. 1 – IV. 5 [7, 8]. Une dizaine de valeurs de  $D_{\text{wire}}$  ont été choisies de 1 nm à 100 nm avec un pas de 10; une densité de ZnO massif ( $\rho = 5605$  kg/m<sup>3</sup>) [14] a été considérée. Les résultats typiques obtenus pour ceux-ci sont récapitulés dans le tableau IV. 1.

**Tableau IV. 1.** Constantes élastiques et vitesses acoustiques des deux formes de ZnO (nanofils et massive).

$D_{n\text{-fil}}$ (nm)	Calculés					
	$E$ (GPa)	$G$ (GPa)	$\nu$	$B$ (GPa)	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)
1	201.09	77.73	0.29	162.31	6888	3724
10	190.50	73.64	0.29	153.72	6704	3625
20	180.51	69.78	0.29	145.64	6526	3528
30	172.08	66.52	0.29	138.85	6372	3445
40	164.99	63.78	0.29	133.12	6239	3373
50	159.00	61.46	0.29	128.34	6125	3311
60	153.97	59.52	0.29	124.23	6027	3259
70	149.72	57.87	0.29	120.89	5944	3213
80	146.15	56.49	0.29	118.01	5873	3175
90	143.13	55.33	0.29	115.48	5811	3142
100	140.59	54.34	0.29	113.53	5760	3114
Massif	140.00	54.12	0.29	112.95	5747	3107

Il est en effet avéré que plus petite est la taille plus grand est l'effet.

#### IV. 2. 4. Influence du diamètre de nanofils de ZnO sur $\mathcal{R}(\theta)$ et $\mathcal{V}(z)$

Pour illustrer l'influence du nanodiamètre ( $D_{n\text{-fil}} = 10 \text{ nm}, 30 \text{ nm}, 50 \text{ nm}, 70 \text{ nm}$  et  $90 \text{ nm}$ ) sur le coefficient de réflexion,  $\mathcal{R}(\theta)$  [9-11], et la signature acoustique,  $\mathcal{V}(z)$  [12], nous traçons dans la figure IV. 3 les résultats typiques de la variation de  $\mathcal{R}(\theta)$  en termes d'amplitude (ligne pointillée reportée sur l'axe gauche des ordonnées) et phase (ligne continue reportée sur l'axe droit des ordonnées) en fonction des angles d'incidence,  $\theta_i$  (Fig. IV. 3a), ainsi que de la variation de  $\mathcal{V}(z)$  avec les spectres de FFT (Fig. IV. 3b).

Il est clair que:

(i) Pour tous les diamètres, lorsque l'angle d'incidence,  $\theta_i$ , augmente, l'amplitude de  $\mathcal{R}(\theta)$  montre deux fluctuations. La première correspond à l'angle critique d'excitation des ondes longitudinales,  $\theta_L$ , et la seconde correspond à celle des ondes transversales,  $\theta_T$ . Au-delà de cet angle ( $\theta_T$ ) l'amplitude tend vers l'unité à cause de réflexion totale de l'énergie.

(ii) Les valeurs des angles critiques  $\theta_L$  et  $\theta_T$  augmentent avec l'augmentation de  $D_{n\text{-fil}}$  de 10 nm à 90 nm.

(iii) Pour tous les diamètres, lorsque l'angle d'incidence,  $\theta_i$ , augmente, la phase de  $\mathcal{R}(\theta)$  montre deux fluctuations. La première correspond à l'angle critique d'excitation des ondes longitudinales et la seconde correspond à l'angle critique d'excitation des ondes de Rayleigh,  $\theta_R$ . A une incidence proche de  $\theta_R$ , la phase augmente de  $+\pi$  puis elle décroît brusquement à  $-\pi$ .

(iv) Les valeurs des angles critiques  $\theta_R$  augmentent de  $12.50^\circ$  à  $1460^\circ$  avec l'augmentation de  $D_{n\text{-fil}}$  de 10 nm à 90 nm.

(v) Toutes les courbes de signatures acoustiques présentent une succession périodique de maxima et de minima dont l'amplitude diminue.

(vi) Les périodes,  $\Delta(z)$ , diminuent avec l'augmentation de  $D_{n\text{-fil}}$  de 10 nm à 90 nm.

(vii) Selon les spectres FFT, les vitesses longitudinales diminuent de 6704 m/s à 5811 m/s et celles de Rayleigh de 3371 m/s à 2922 m/s avec l'augmentation de  $D_{n\text{-fil}}$  de 10 nm à 90 nm.

(viii) A  $D_{n\text{-fil}} = 90 \text{ nm}$ , les valeurs des angles critiques ( $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ) et des vitesses acoustiques ( $V_L$ ,  $V_L$ ,  $V_R$ ) deviennent comparables au massif.

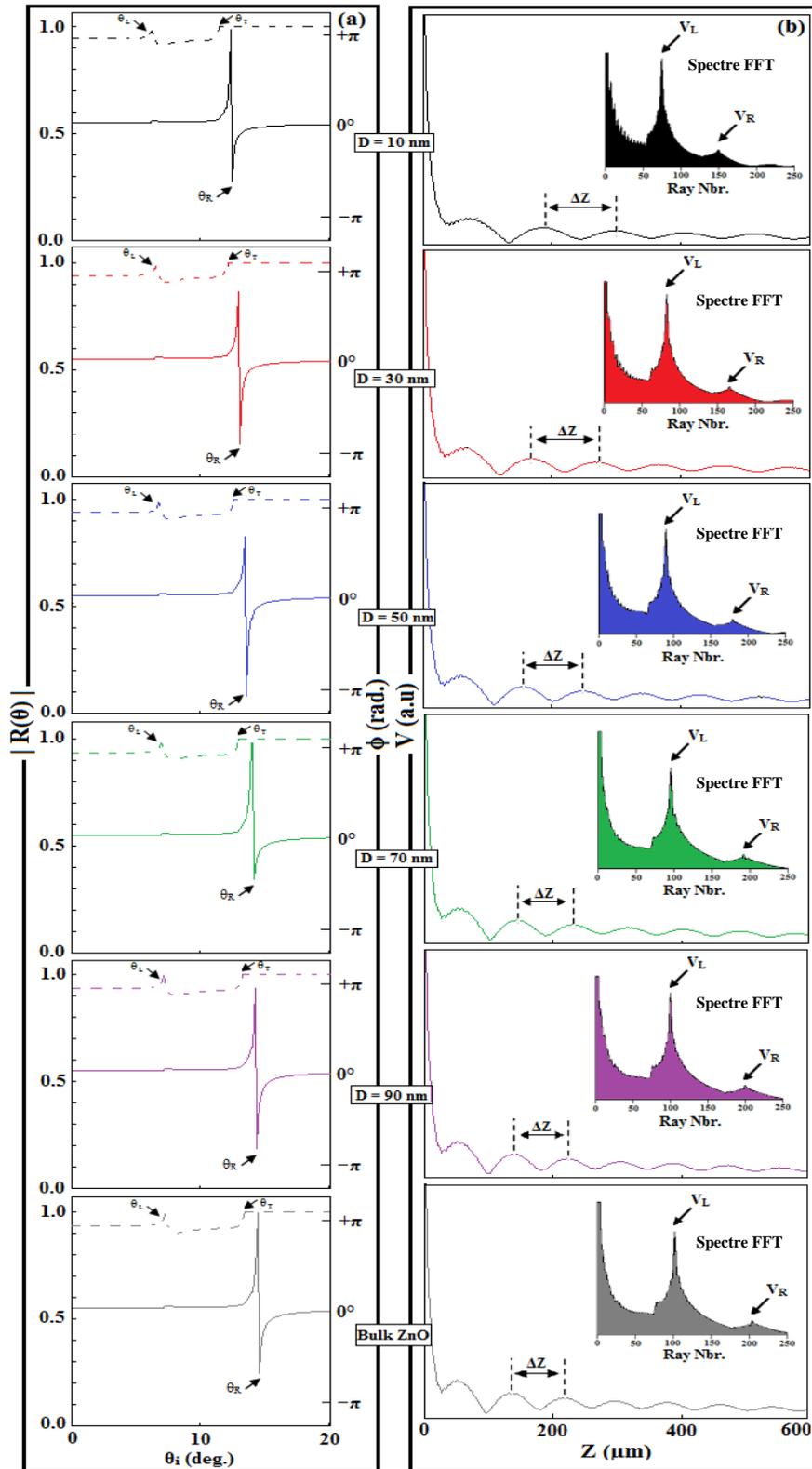


Fig. IV. 3. Influence du diamètre,  $1 \text{ nm} \leq D_{n\text{-fil}} \leq 90 \text{ nm}$ , de ZnO nanofils sur : (a) l'amplitude de  $R(\theta)$  (ligne pointillée) et la phase de  $R(\theta)$  (ligne continue) et (b)  $V(z)$  avec les spectres de FFT. Les courbes représentatives de l'état massif sont incluses pour mieux comparer.

IV. 2. 5. Modélisation du comportement nanomécanique

Pour compléter cette étude, il est apparu nécessaire de quantifier l'influence du diamètre nanométrique sur les constantes élastiques et les paramètres acoustiques de chaque ZnO nanofil. Or pour la modélisation de la dépendance  $E-D_{n-fil}$  (Eq. IV. 9), nous traçons puis ajustons les résultats de module de cisaillement,  $G$ , module de compressibilité,  $B$ , et les vitesses: longitudinales,  $V_L$ , transversales,  $V_T$ , et de Rayleigh,  $V_R$ , pour différentes valeurs de  $D_{n-fil}$ . Les résultats fructueux sont montrés sur la Fig. IV. 4.

L'analyse de la Fig. IV. 4 a révélé que, de nouveau, les courbes de  $G$ ,  $B$ ,  $V_L$ ,  $V_T$  et  $V_R$  oscillent de la même façon et montrent une relation exponentielle (—) semblable à la relation IV. 9:

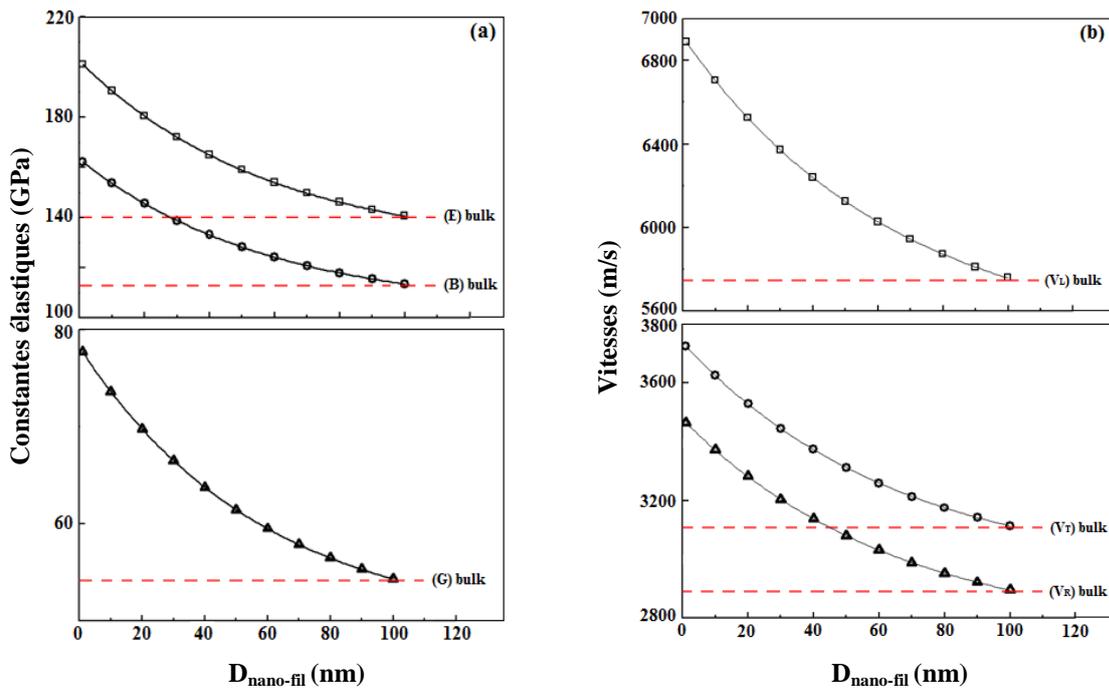


Fig. IV. 4. Influence du diamètre de ZnO nanofils sur: (a) les constantes élastiques:  $E$ ,  $B$  et  $G$  et (b) les vitesses acoustiques:  $V_L$ ,  $V_T$  et  $V_R$ . La ligne horizontale pointillée correspond au module de Young de ZnO massif selon la direction [0001] [13].

$$G = 49.08 + 29.15 \exp(-D_{n\text{-fil}}/58.43) \quad (\text{IV. 10})$$

$$B = 102.69 + 60.64 \exp(-D_{n\text{-fil}}/58.04) \quad (\text{IV. 11})$$

$$V_L = 5437.97 + 1473.84 \exp(-D_{n\text{-fil}}/65.57) \quad (\text{IV. 12})$$

$$V_T = 2937.83 + 798.96 \exp(-D_{n\text{-fil}}/65.88) \quad (\text{IV. 13})$$

$$V_R = 2732.63 + 742.91 \exp(-D_{n\text{-fil}}/65.85) \quad (\text{IV. 14})$$

L'obéissance de toutes ces relations (IV. 9 - IV. 14) à la même loi montre l'existence d'une loi d'échelle prévoyant l'effet de la taille sur les constantes acoustiques, exprimée comme suit:

$$A = a + b \exp(-D_{n\text{-fil}}/c) \quad (\text{IV.15})$$

avec a, b et c sont des coefficients caractéristiques dépendants des paramètres. Ces constantes sont tabulées au-dessous (tableau IV. 2).

L'importance de la formule (IV. 15), qui est valable dans une gamme de dimensions s'étale de 1 nm à 100 nm, réside dans l'établissement d'une règle générale qui gouverne l'évolution des paramètres élastiques-acoustiques en fonction des diamètres de ZnO nanofils.

**Tableau IV. 2.** Valeurs des constantes caractéristiques de la relation  $A=a+b \exp(-D_{n\text{-fil}}/c)$  pour tous les paramètres acoustiques où A représente (E, G, B, V<sub>L</sub>, V<sub>T</sub>, V<sub>R</sub>, θ<sub>L</sub>, θ<sub>T</sub>, θ<sub>R</sub>).

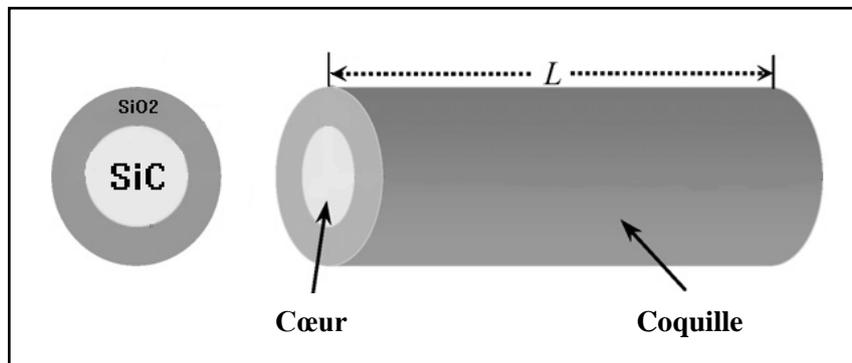
Cstes Caract.	Ctes élast. (GPa)			Vitesses (m/s)			Ang. crit. (°)		
	E	G	B	V <sub>L</sub>	V <sub>T</sub>	V <sub>R</sub>	θ <sub>L</sub>	θ <sub>T</sub>	θ <sub>R</sub>
<b>a</b>	127	49.08	102.69	5437.97	2937.83	2732.63	8.19	15.14	16.12
<b>b</b>	75.37	29.15	60.64	1473.84	798.96	742.91	-1.96	-3.58	-4.01
<b>c</b>	58.38	58.43	58.04	65.57	65.88	65.85	95.94	91.32	103.11

In fine, pour mieux valoriser le présent travail, nous comparons ces résultats (Eq. IV. 15 et tableau IV. 2) avec les propriétés élastiques du ZnO massif, notamment orientées [0001], celles-ci sont représentées par des lignes horizontales pointillées sur la Fig. IV. 4. On peut conclure que pour  $D_{n\text{-fil}} \geq 100$  nm, nous nous sommes confrontés à un comportement élastique caractéristique du matériau massif (E = 140 GPa, G = 54.12 GPa, B = 112.95 GPa, V<sub>L</sub> = 5747 m/s, V<sub>T</sub> = 3107 m/s et V<sub>R</sub> = 2890 m/s), c'est typiquement ce qui est observé plus haut.

Cette réussite nous ouvre la voie vers l'extension de cette étude à d'autres systèmes nano-physiques notamment hétérogènes.

### *IV. 3. Influence du diamètre de nanofil coaxial de SiC/SiO<sub>2</sub> sur les différentes propriétés acoustiques*

Les n-fils coaxiaux de SiC/SiO<sub>2</sub> sont orientés selon l'axe [111], avec des sections transversales circulaires. Ils comportent des cœurs en SiC cubique, entourés par un SiO<sub>2</sub> de type amorphe. Pour chaque combinaison, on désigne par "D<sub>c</sub>" diamètre du noyau et par "D<sub>s</sub>" diamètre extérieur du fil [15] (Fig. IV. 5).



*Fig. IV. 5. Description schématique des nanofils de type composite (SiC/SiO<sub>2</sub>).*

#### *IV. 3. 1. Méthodologie et procédure de calcul*

Pour les couplages SiC/SiO<sub>2</sub>, cœur/coquille, un nombre limité de données expérimentales de module de Young effectif, E<sub>eff</sub>, issue des travaux de [15], a été rapporté par la technique de la microscopie électronique à transmission (TEM).

- Dans un premier temps, nous déterminons les valeurs du module de cisaillement effectif, G<sub>eff</sub>, à partir de l'équation IV. 1 [7, 8]:
- Ensuite, la densité moyenne peut être évaluée à partir de [14]:

$$E_{\text{eff}} = \rho_{\text{eff}} (8 \pi f_0 L^2 / \beta^2 D_s) \quad (\text{IV. 16})$$

où  $f_0$  est la fréquence de résonance fondamentale,  $L$  est la longueur du fil,  $D_s$  est le diamètre extérieur du fil et  $\beta$  est une constante égale à 1,875.

- En s'appuyant sur les données expérimentales de module de Young ainsi que sur les relations (IV. 1 - IV. 3) et (IV. 16), on peut facilement déterminer les vitesses acoustiques,  $V_L$  et  $V_T$ , de chaque nanostructure (avec  $51 \text{ nm} \leq D_{n\text{-fil}} \leq 190 \text{ nm}$ ).
- Enfin, le module de compressibilité,  $B_{\text{eff}}$ , et le coefficient de Poisson,  $\nu_{\text{eff}}$ , devraient être atteints à partir des équations (IV. 4 - IV. 5).

Pour rappel, les quatre grandes étapes de la procédure de simulation sont les même décrites à la section précédente (IV. 4. 1): (i) introduction des vitesses acoustiques dans le programme de simulation, SAM, sous les mêmes conditions que ZnO nanofils (demi angle d'ouverture de la lentille de 50°, fréquence de travail égale à 142 MHz et le Fréon comme liquide de couplage), (ii) calcul des coefficients de réflexion [9-11], (iii) déduction des signatures acoustiques et [12] (iv) traitement des signatures acoustiques par le FFT, pour en déduire les vitesses de Rayleigh.

#### IV. 3. 2. Effets du diamètre de nanofil de SiC/SiO<sub>2</sub> sur les paramètres élastiques

Sur la nécessité de savoir si les phénomènes observés à l'échelle de l'infiniment petit obéissent aux lois classiques que nous connaissons, plusieurs nanofils de SiC/SiO<sub>2</sub> de différents diamètres dans la gamme allant de 51 nm à 190 nm ont été étudiés. Les densités de SiC et SiO<sub>2</sub> à l'état massif ont été considérées ( $\rho_{\text{SiC}} = 3.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ;  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) [15]. Les paramètres élastiques calculés ( $G_{\text{eff}}$ ,  $B_{\text{eff}}$ ,  $\nu_{\text{eff}}$ ,  $V_L$  et  $V_T$ ) de ces nanofils sont inclus dans le tableau IV. 3.

Il est en effet avéré que les constantes élastiques-acoustiques augmentent avec l'augmentation de la taille.

**Tableau IV. 3.** Propriétés élastiques calculées de SiC/SiO<sub>2</sub> nanofils. Les résultats expérimentaux de  $E_{\text{eff}}$  sont rapportés par [15].

Diamètres (nm)		Mesurés [15]		Calculés				
$D_{n\text{-fil}}$	$D_{\text{SiC}}$	$E_{\text{eff}}$ (GPa)	$\rho_{\text{eff}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$G_{\text{eff}}$ (GPa)	$B_{\text{eff}}$ (GPa)	$\nu_{\text{eff}}$	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)
51	12.5	46	2280	17.78	37.13	0.29	5165.57	2792.61
74	26	56	2320	21.64	45.21	0.29	5650.30	3054.53
132	48	78	2310	30.15	62.96	0.29	6682.79	3612.75
190	105	81	2220	31.31	65.38	0.29	6946.62	3755.48

V. 3. 3. Effets du diamètre de nanofil de SiC/SiO<sub>2</sub> sur  $R(\theta)$  et  $V(z)$

Diminuer le diamètre des nanofils influe sur les coefficients de réflexion,  $R(\theta)$  [9-11], et les signatures acoustiques,  $V(z)$  [12] des semi-conducteurs composites SiC/SiO<sub>2</sub>. Cet effet de taille est bien illustré sur les Figs. (IV. 6 et IV. 7), respectivement.

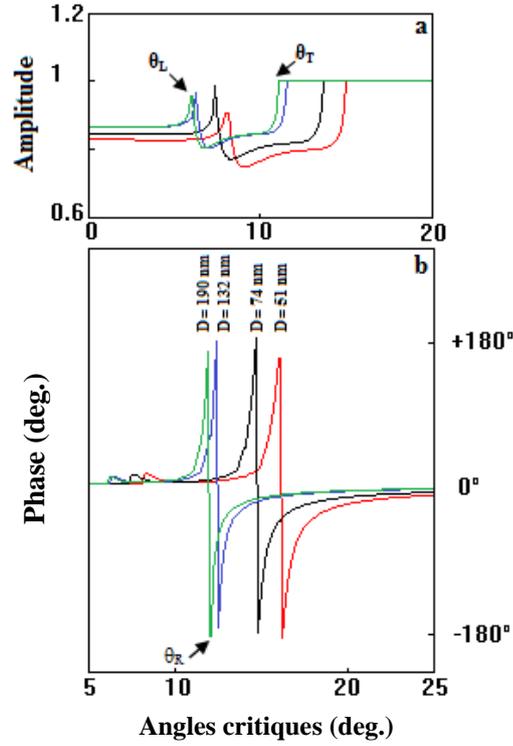


Fig. IV. 6. Influence du diamètre,  $51 \text{ nm} \leq D_{n\text{-fil}} \leq 190 \text{ nm}$ , de SiC/SiO<sub>2</sub> nanofils sur  $R(\theta)$ : (a) amplitude et (b) phase.

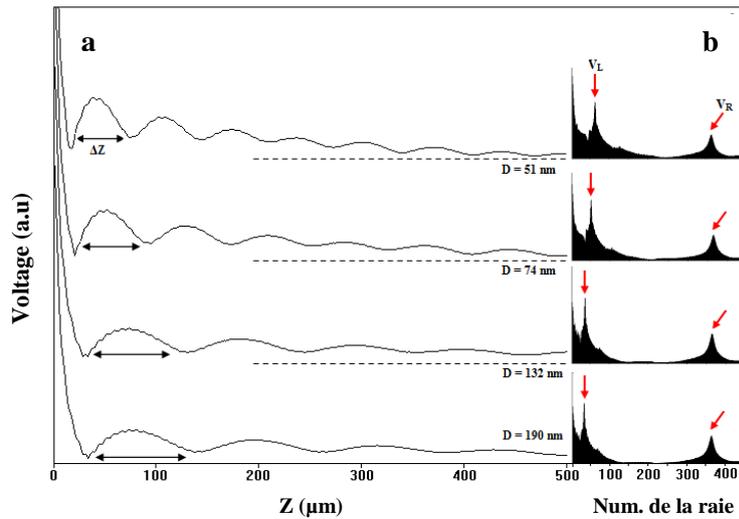


Fig. IV. 7. Influence du diamètre,  $51 \text{ nm} \leq D_{n\text{-fil}} \leq 190 \text{ nm}$ , de SiC/SiO<sub>2</sub> nanofils sur : (a) les signatures acoustiques et (b) leurs spectres FFT.

Il est clair que:

(i) Les valeurs des angles critiques longitudinales ( $\theta_L = 8.34^\circ; 7.62^\circ; 6.44^\circ; 6.19^\circ$ ) et transversales ( $\theta_T = 15.55^\circ; 14.19^\circ; 11.97^\circ; 11.50^\circ$ ) diminuent avec l'augmentation des diamètres ( $D_{n\text{-fil}} = 51, 74, 132$  et  $190$  nm).

(ii) Les valeurs des angles critiques de Rayleigh ( $\theta_R = 16.11^\circ; 14.99^\circ; 12.44^\circ; 12.00^\circ$ ) diminuent avec l'augmentation des diamètres ( $D_{n\text{-fil}} = 51, 74, 132$  et  $190$  nm).

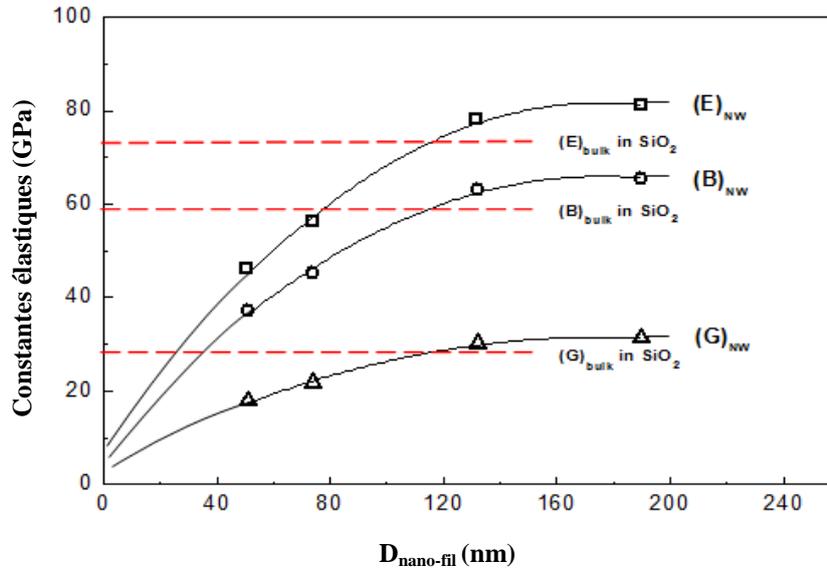
(iii) Toutes les courbes de signatures acoustiques présentent une succession périodique de maxima et de minima dont l'amplitude diminue.

(iv) Les périodes,  $\Delta(z)$ , augmentent avec l'augmentation de  $D_{n\text{-fil}}$ , de  $51$  nm à  $190$  nm.

(v) Selon les spectres FFT, les vitesses longitudinales augmentent de  $5165$  m/s à  $6946$  m/s et celles de Rayleigh de  $2581$  m/s à  $3466$  m/s avec l'augmentation de  $D_{n\text{-fil}}$ , de  $51$  nm à  $190$  nm.

#### *IV. 3. 4. Modélisation des paramètres acoustiques pour différents diamètres de SiC/SiO<sub>2</sub>*

La modélisation de l'effet de la taille sur les paramètres physiques est l'un des challenges que peuvent relever les nanofils en exploitant le caractère que leur confère leur architecture. Ce défi est apparu sur les nanoagrégats de Si, Ge, Sn, Pb, C, Au, Ag, Cu (chapitre III) et aussi sur les nanofils de ZnO (chapitre IV, section IV. 2) et s'est propagé, ici, sur les nanofils composites de SiC/SiO<sub>2</sub>. Il s'agit de la quantification de l'influence de diamètre nanométrique sur un panel très large de constantes élastiques. De ce fait, nous traçons puis ajustons les résultats expérimentaux de module de Young,  $E$  [15], ainsi que nos paramètres calculés: module de cisaillement,  $G$ , module de compressibilité,  $B$ , vitesse longitudinale,  $V_L$ , vitesse transversale,  $V_T$ , vitesse de Rayleigh,  $V_R$ , impédance longitudinal,  $Z_L$ , impédance transversale,  $Z_T$ , et impédance dans le solide,  $Z_{\text{sol}}$ . Les résultats fructueux sont montrés sur les Figs. IV. 8 et IV. 9. La ligne continue (—) correspond au meilleur ajustement théorique tandis que la ligne horizontale pointillée (- - -) correspond aux constantes élastiques du SiO<sub>2</sub> massif de type amorphe.



**Fig. IV. 8.** Influence du diamètre de SiC/SiO<sub>2</sub> nanofil sur le module de Young,  $E$  [15], ainsi que nos paramètres calculés: module de cisaillement,  $G$ , et module de compressibilité,  $B$ .

A partir de la figure IV. 8, ci-dessus, il semble clair que la tendance générale est une augmentation de  $E$ ,  $G$  et  $B$  suite à une augmentation de  $D_{n-fil}$ . Néanmoins, cette augmentation devient très lente (quasi-saturation) pour des diamètres supérieurs à 120 nm. Une telle échelle conduit à dériver les dépendances polynomiales (—) du second ordre suivantes:

$$E = -0.002D^2 + 0.83D + 9.19 \quad (\text{IV. 17})$$

$$B = -0.001D^2 + 0.67D + 7.42 \quad (\text{IV. 18})$$

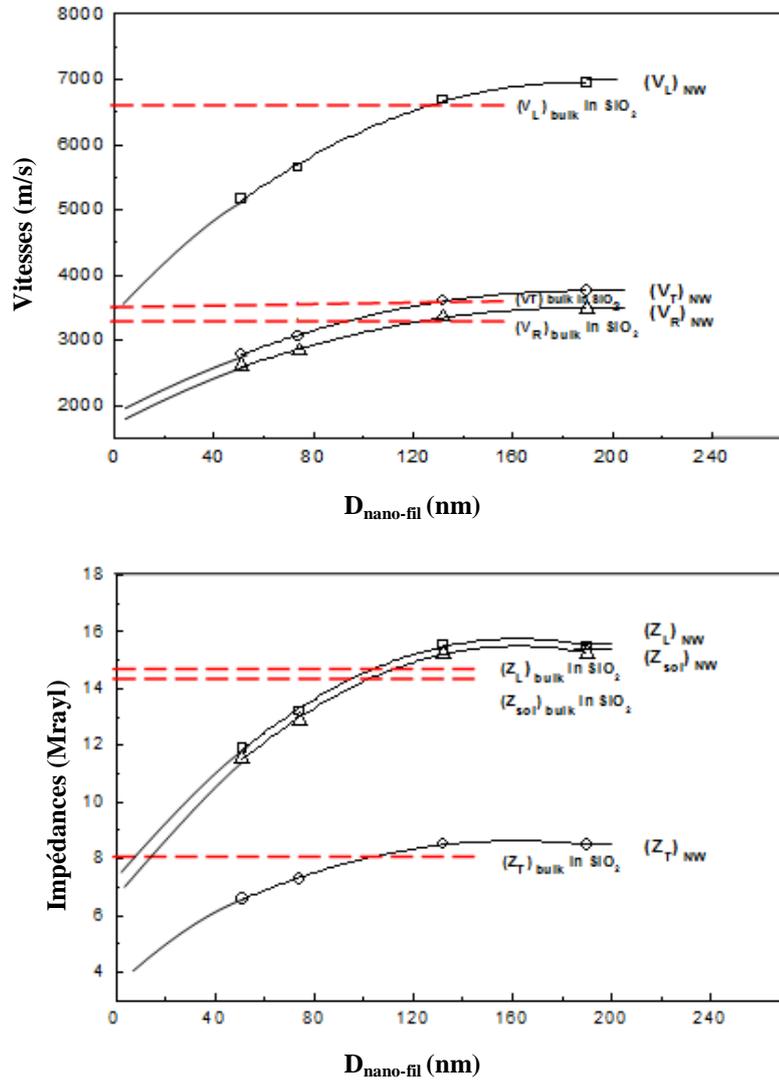
$$G = -9.07D^2 + 0.32D + 3.55 \quad (\text{IV. 19})$$

Ce comportement parabolique similaire mérite d'être exprimé sous une forme générale:

$$(E, G, B) = \alpha D^2 + \beta D + C \quad (\text{IV. 20})$$

avec  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $C$  sont l'ensemble des constantes numériques de la courbe de chaque paramètre; Les écarts entre ces constantes sont dus à des différences dans les significations physiques et les définitions de  $E$ ,  $G$  et  $B$  d'une part et à leurs valeurs en taille supérieure (état massif) d'autre part.

Nous avons également présenté d'autres paramètres acoustiques: les vitesses ( $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ) et les impédances ( $Z_L$ ,  $Z_T$ ,  $Z_{sol}$ ) sur la Fig. (IV. 9).



**Fig. IV. 9.** Influence du diamètre de SiC/SiO<sub>2</sub> nanofils sur: (a) les vitesses et (b) les impédances acoustiques.

Ces résultats mettent en évidence le comportement observé dans la Fig. IV. 8: (i) l'augmentation des diamètres conduit à une augmentation des vitesses et des impédances jusqu'à  $\approx 120$  nm, (ii) l'augmentation initiale est suivie d'une quasi saturation.

Par conséquent, on peut conclure que les effets de diamètre nanométrique sur tous les paramètres acoustiques  $A$  ( $E$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ,  $Z_L$ ,  $Z_T$  et  $Z_{\text{sol}}$ ) peuvent être généralisés puis exprimés par la même dépendance polynomiale de la forme suivante:

$$A = \alpha D^2 + \beta D + C \quad (\text{IV. 21})$$

avec  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $C$  sont des coefficients caractéristiques de la courbe de chaque paramètre, récapitulés dans le tableau IV. 4.

**Tableau IV. 4.** Valeurs des constantes caractéristiques de la relation  $A = \alpha D^2 + \beta D + C$  pour tous les paramètres acoustiques où A représente (E, G, B, V<sub>L</sub>, V<sub>T</sub>, V<sub>R</sub>,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ , Z<sub>L</sub>, Z<sub>T</sub>, Z<sub>sol.</sub>).

Constantes Caract.	Ctes élast. (Gpa)				V (m/s)			θ (°)			Z (Mrayl)	
	E	G	B	V <sub>L</sub>	V <sub>T</sub>	V <sub>R</sub>	θ <sub>L</sub>	θ <sub>T</sub>	θ <sub>R</sub>	Z <sub>L</sub>	Z <sub>T</sub>	Z <sub>sol.</sub>
<b>α</b>	-0.002	-9.07	-0.001	-0.097	-0.052	-0.05	1.38	2.60	2.57	-3.17	-1.70	-3.23
<b>β</b>	0.83	0.32	0.67	36.64	19.80	18.42	-0.048	-0.09	-0.09	0.10	0.054	0.01
<b>C</b>	9.19	3.55	7.42	3522.40	1904.50	1771.30	10.50	19.60	20.30	7.40	4.20	6.98

L'importance de la formule (IV. 21), qui est valable dans une gamme de dimensions s'étale de 1 nm à 100 nm, réside dans l'établissement d'une règle générale qui gouverne l'évolution des paramètres élastiques-acoustiques en fonction du diamètre de SiC/SiO<sub>2</sub> nanofil.

Pour booster ce travail, une étude comparative de ces résultats (Eq. IV. 21 et tableau IV. 4) (qui sont le couplage de la semiconductivité du cœur avec la nonconductivité de la coquille) avec ceux du SiO<sub>2</sub> amorphe (représentés par des lignes horizontales pointillées sur les Figs. (IV. 11 et IV. 12) et SiC cristallin, à l'état conventionnel, a été effectuée. On peut conclure que pour  $D_{n\text{-fil}} \approx 120$  nm, nous nous sommes confrontés à un comportement élastique caractéristique du SiO<sub>2</sub> amorphe (la coquille) ( $E = 466$  GPa,  $G = 180.13$  GPa,  $B = 376.12$  GPa,  $V_L = 13877.7$  m/s,  $V_T = 7502.73$  m/s,  $V_R = 6978.20$  m/s et  $Z_L = 44.46$  Mrayl,  $Z_T = 24.11$  Mrayl and  $Z_{\text{Sol.}} = 44.28$  Mrayl) plutôt que du carbure de silicium cristallin (le cœur).

Un point qui peut être avantageux, c'est la possibilité de déterminer le diamètre critique pour lequel les propriétés mécaniques du SiO<sub>2</sub> massif sont atteintes. Graphiquement, c'est le point d'intersection entre la ligne parabolique continue et la ligne horizontale pointillée.

#### *IV. 4. Conclusion*

Dans de ce chapitre nous avons développé des modèles théoriques pour le calcul des paramètres élastiques de nanofils homogènes de ZnO et hétérogènes de SiC/SiO<sub>2</sub> dans une gamme de dimensions qui s'étale de 1 nm à 100 nm.

Les formules déduites peuvent servir comme des règles générales qui gouvernent l'évolution des paramètres énergétiques et acoustiques en fonction de la taille. Ainsi, elles peuvent offrir un compromis satisfaisant entre la précision et les ressources (le temps et l'effort pour effectuer le calcul).

*Références*

- [1] R. Agrawal, B. Peng, E. E. Gdoutos, H. D. Espinosa, *Nano Letters* 8 (2008), 3668.
- [2] A. Asthana, K. Momeni, A. Prasad, Y. K. Yap, R. S. Yassar, *Nanotechnology* 22 (2011), 265712-1.
- [3] J. Hu, B. C. Pan, *Applied Physics* 105 (2009), 034302-1.
- [4] G. Stan, C. V. Ciobanu, P. M. Parthangal, R. F. Cook, *Nano Letters* 7 (2007), 3691.
- [5] F. Xu, Q. Qin, A. Mishra, Y. Gu, Y. Zhu, *Nano Research* 3 (2010), 271.
- [6] M. R. He, Y. Shi, W. Zhou, J. W. Chen, Y. J. Yan, J. Zhu, *Applied Physics Letters* 95 (2009), 091912-1.
- [7] M. Doghmane, F. Hadjoub, A. Doghmane, Z. Hadjoub, *Materials Letters* 61 (2007), 813.
- [8] I. Al-Surayhi, A. Doghmane, Z. Hadjoub, *Damage and Fracture Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, (2009), pp. 415.
- [9] J. Kushibiki, N. Chubachi, *IEEE Sonics and Ultrasonics*, SU-32, (1985), 189.
- [10] R. D. Weglein, *IEEE Sonics and Ultrasonics*, SU-27 (1980), 82.
- [11] Z. Yu, *Reviews of Modern Physics* 67 (1995), 863.
- [12] C. G.R. Sheppard, T. Wilson, *Applied Physics Letters* 38 (1981), 858.
- [13] G. Simmons, H. Wang, livre de "Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties", 2e ed., MIT Press, Cambridge, MA, (1971).
- [14] D. R. Lide, livre de "Chemistry and Physics", 73e ed., CRC Press, New York, (1992).
- [15] Z. L. Wang, Z. R. Dai, R. Gao, J. L. Gole, *Journal Electron Microscopy* 51 (2002), S79.

## Conclusions et perspectives

Leurs taux d'intérêt industriel, commercial et technologique ainsi que leurs présences dans notre vie quotidienne font des nano-matériaux, particulièrement les semi-conducteurs, un sujet de recherche intéressant. Le développement de nouvelles applications, l'amélioration de celles qui existent déjà passent par une connaissance approfondie des propriétés physiques de ces nano-systèmes à toutes les tailles définissant l'échelle nanométrique.

Dans ce manuscrit, nous avons évoqué l'effet de la basse dimensionnalité sur les paramètres énergétiques et acoustiques de nano-semiconducteurs. L'objectif de notre travail est de proposer de nouvelles approches/modèles théoriques sous forme d'équations algébriques afin de traiter les problèmes physiques auxquels nous nous intéressons. La construction de ces approches repose sur une démarche systématique.

L'étude des petits agrégats de silicium ( $Si_n$ ) a permis de modéliser la variation de l'énergie de liaison,  $E_b$ , en fonction du nombre d'atomes,  $n$ , pour [ $n \leq 10$  atomes]; la relation suivante a été déduite:

$$(E_b)_{Si} = 3.73 - 6.29 \exp(-n_{Si}/2.03)$$

La généralisation de l'étude effectuée sur les agrégats de silicium à d'autres types de clusters ( $Ge_n$ ,  $Sn_n$ ,  $Pb_n$ ,  $C_n$ ,  $Au_n$ ,  $Ag_n$ ,  $Cu_n$ ) a également permis d'obtenir les expressions exponentielles sous la forme:

$$(E_b)_{Ge} = 3.25 - 5.65 \exp(-n_{Ge}/1.83)$$

$$(E_b)_{Sn} = 2.56 - 4.35 \exp(-n_{Sn}/1.88)$$

$$(E_b)_C = 5.71 - 12.53 \exp(-n_C/1.28)$$

$$(E_b)_{Pb} = 2.19 - 3.35 \exp(-n_{Pb}/2.37)$$

$$(E_b)_{Au} = 2.39 - 3.86 \exp(-n_{Au}/2.24)$$

$$(E_b)_{Ag} = 1.94 - 4.02 \exp(-n_{Ag}/1.52)$$

$$(E_b)_{Cu} = 2.52 - 3.68 \exp(-n_{Cu}/3.15)$$

L'investigation des nanofils de ZnO a permis d'aboutir à des relations exponentielles reliant les paramètres élastiques aux diamètres de ces nanofils pour ( $D_{n-fil} \leq 100nm$ ); Ces relations peuvent être regroupées sous la forme :

$$A = a + b \exp(-D_{n-fil}/c)$$

où A représente ( $E$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ).

L'étude intéressante concernant le ZnO nous a amené à élargir nos investigations à d'autres types de nano-fils composites, SiC/SiO<sub>2</sub>, une relation quadratique a été déduite:

$$A = \alpha D_{n\text{-fil}}^2 + \beta D_{n\text{-fil}} + C$$

où A représente (E, G, B, V<sub>L</sub>, V<sub>T</sub>, V<sub>R</sub>,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ , Z<sub>L</sub>, Z<sub>T</sub>, Z<sub>sol</sub>).

L'avantage de ces formules "paramètre-taille" déduites peuvent servir comme des règles générales gouvernant l'évolution de l'énergie de liaison par atome ainsi que les paramètres élastiques en fonction de la taille. Aussi, elles peuvent offrir un compromis satisfaisant entre la précision et les ressources (le temps et l'effort pour effectuer le calcul).

Ce travail pourrait être poursuivi par :

- Une étude des petits agrégats de (Si<sub>n</sub>, Ge<sub>n</sub>, Sn<sub>n</sub>, Pb<sub>n</sub>, C<sub>n</sub>, Au<sub>n</sub>, Ag<sub>n</sub>, Cu<sub>n</sub>) dopé.
- Une étude des petits agrégats formés de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique (purs et dopés).
- Une étude des nano-fils formés de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique (homogènes et hétérogènes).

**Tableau A .1.** Energies de liaisons calculées pour  $\text{Ge}_n$  ( $2 \leq n_{\text{Ge}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature. Toutes les valeurs sont exprimées en eV/at.

Méthodes LDA Bases/PP.	FP LMTO [1]	CA-PZ PW [2]	Méthodes GGA Bases/PP.	PBE DZP [3]	PBE DND [4]	PW91 PW [5]	PW91 DND [6]
$\text{Ge}_2$	-	-	$\text{Ge}_2$	1.45	1.54	-	1.42
$\text{Ge}_3$	2.24	2.66	$\text{Ge}_3$	1.93	2.20	1.92	2.15
$\text{Ge}_4$	2.95	3.19	$\text{Ge}_4$	2.05	2.70	2.67	2.64
$\text{Ge}_5$	3.24	3.45	$\text{Ge}_5$	2.92	2.92	3.07	2.87
$\text{Ge}_6$	3.34	3.64	$\text{Ge}_6$	3.07	3.09	3.35	3.05
$\text{Ge}_7$	3.53	3.77	$\text{Ge}_7$	3.21	3.21	3.65	2.95
$\text{Ge}_8$	3.39	3.69	$\text{Ge}_8$	3.11	3.13	3.66	3.09
$\text{Ge}_9$	3.51	3.79	$\text{Ge}_9$	3.19	3.22	3.51	3.18
$\text{Ge}_{10}$	3.63	3.91	$\text{Ge}_{10}$	3.21	3.32	3.61	3.20
Méthodes Hybrides Bases/PP.	B3LYP LanL2DZ [7]	B3LYP 6-311+G(d) [8]	B3PW91 6-311+G (d) [9]	B3PW91 LANL2DZ [10]	Méthodes Semi-empiriques	TB [11]	Nonorth. TB [12]
$\text{Ge}_2$	1.38	1.43	1.34	0.84	$\text{Ge}_2$	1.43	1.33
$\text{Ge}_3$	1.99	2.04	2.07	1.76	$\text{Ge}_3$	2.14	2.12
$\text{Ge}_4$	2.41	2.48	2.56	2.20	$\text{Ge}_4$	2.58	2.67
$\text{Ge}_5$	2.51	2.60	2.74	2.33	$\text{Ge}_5$	2.75	2.86
$\text{Ge}_6$	2.60	2.73	2.91	2.45	$\text{Ge}_6$	3.00	3.05
$\text{Ge}_7$	2.70	2.79	3.02	2.56	$\text{Ge}_7$	3.13	3.18
$\text{Ge}_8$	2.63	2.72	2.93	2.51	$\text{Ge}_8$	3.02	3.16
$\text{Ge}_9$	2.72	2.78	3.01	2.56	$\text{Ge}_9$	2.97	3.24
$\text{Ge}_{10}$	2.79	2.88	3.10	2.67	$\text{Ge}_{10}$	3.04	3.32

**Tableau A. 2.** Constantes caractéristiques C,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de Ge<sub>n</sub> calculés par les méthodes LDA, GGA, hybrides et semi-empiriques. Nombres entre ( ) représentent l'ES.

LDA Bases/PP.	FP LMTO	CA-PZ PW	GGA Bases/PP.	PBE DZP	PBE DND	PW91 PW	PW91 DND
C	3.61 (0.0579)	3.84 (0.0319)	C	3.42 (0.2365)	3.26 (0.0333)	3.82 (0.1111)	3.17 (0.0329)
A	-6.14 (0.2655)	-6.89 (0.1817)	$\alpha$	-4.16 (0.8759)	-5.81 (0.1961)	-5.75 (0.2788)	-5.66 (0.1915)
B	1.89 (0.1326)	1.71 (0.0681)	$\beta$	2.83 (0.9525)	1.71 (0.0790)	2.51 (0.2521)	1.72 (0.0800)
Hybrides Bases/PP.	B3LYP LANL2DZ	B3LYP 6-311+G(d)	B3PW91 6-311+G (d)	B3PW91 LANL2DZ	Semi-empiriques	TB	Nonorth.TB
C	2.72 (0.0246)	2.81(0.0249)	3.07 (0.0263)	2.66 (0.0622)	C	3.08 (0.0379)	3.30 (0.0243)
A	-5.35 (0.1979)	-5.52 (0.1992)	-5.46 (0.1497)	-4.58 (0.2852)	$\alpha$	-5.66 (0.2438)	-5.57 (0.1125)
B	1.47 (0.0655)	1.47 (0.0642)	1.74 (0.0662)	1.93 (0.1831)	$\beta$	1.64 (0.0929)	1.92 (0.0590)

**Tableau A. 3.** Energies de liaisons calculées pour  $\text{Sn}_n$  ( $2 \leq n_{\text{Sn}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature. Toutes les valeurs sont exprimées en eV/at.

Méthodes Post-HF Bases/PP.	CCSD(T) cc-pVTZ-pp [13]	Méthodes LDA Bases/PP.	CA-PZ PW [2]	MéthodesnGGA Bases/PP.	PBE PW [14]	PBE PAW [15]	PW91 PW [16]	BLYP LANL2DZ [17]
$\text{Sn}_2$	1.06	$\text{Sn}_2$	-	$\text{Sn}_2$	0.73	1.34	1.21	1.10
$\text{Sn}_3$	1.61	$\text{Sn}_3$	2.23	$\text{Sn}_3$	1.58	1.94	1.77	1.53
$\text{Sn}_4$	2.03	$\text{Sn}_4$	2.74	$\text{Sn}_4$	1.93	2.35	2.22	1.86
$\text{Sn}_5$	2.19	$\text{Sn}_5$	2.97	$\text{Sn}_5$	2.06	2.56	2.40	1.97
$\text{Sn}_6$	2.37	$\text{Sn}_6$	3.17	$\text{Sn}_6$	2.21	2.68	2.57	2.07
$\text{Sn}_7$	2.51	$\text{Sn}_7$	3.31	$\text{Sn}_7$	-	2.78	2.70	2.15
$\text{Sn}_8$	2.42	$\text{Sn}_8$	3.24	$\text{Sn}_8$	-	2.71	2.63	2.10
$\text{Sn}_9$	2.49	$\text{Sn}_9$	3.34	$\text{Sn}_9$	-	2.80	2.71	2.15
$\text{Sn}_{10}$	2.59	$\text{Sn}_{10}$	3.43	$\text{Sn}_{10}$	2.48	2.84	2.71	2.21
Méthodes Hybrides Bases/PP.	B3LYP LanL2DZ [17]	B3PW91 LanL2DZ [17]	B3P86 LanL2DZ [18]	Méthodes Semi-empiriques	TB [19]			
$\text{Sn}_2$	0.88	0.91	1.25	$\text{Sn}_2$	1.05			
$\text{Sn}_3$	1.34	1.46	1.78	$\text{Sn}_3$	1.57			
$\text{Sn}_4$	1.75	1.85	2.19	$\text{Sn}_4$	1.96			
$\text{Sn}_5$	1.86	2.00	2.35	$\text{Sn}_5$	2.10			
$\text{Sn}_6$	1.97	2.15	2.53	$\text{Sn}_6$	2.34			
$\text{Sn}_7$	2.07	2.27	2.65	$\text{Sn}_7$	2.46			
$\text{Sn}_8$	2.01	2.21	2.58	$\text{Sn}_8$	2.36			
$\text{Sn}_9$	2.06	2.28	2.63	$\text{Sn}_9$	2.34			
$\text{Sn}_{10}$	2.14	2.36	2.72	$\text{Sn}_{10}$	2.39			

**Tableau A. 4.** Constantes caractéristiques C,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de Sn<sub>n</sub> calculés par les méthodes post-HF, LDA, GGA, hybrides et semi-empiriques.

Nombres entre ( ) représentent l'ES.

Post-HF Bases/PP.	CCSD(T) cc-PVTZ-pp	LDA Bases/PP.	CA-PZ PW	GGA Bases/PP.	PBE PW	PBE PAW	PW91 PW	BLYP LANL2DZ
C	2.56 (0.0311)	C	3.40 (0.0295)	C	2.52 (0.1098)	2.81 (0.0223)	2.76 (0.0278)	2.16 (0.0218)
A	-4.24 (0.1364)	$\alpha$	-5.80 (0.1383)	$\alpha$	-4.03 (0.0264)	-5.13 (0.1412)	-4.68 (0.1365)	-4.09 (0.1574)
B	1.98 (0.0985)	$\beta$	1.87 (0.0720)	$\beta$	2.22 (0.2207)	1.65 (0.0604)	1.87 (0.0807)	1.55 (0.0748)
Hybrides Bases/PP.	B3LYP LANL2DZ	B3PW91 LANL2DZ	B3P86 LANL2DZ	Semi-empiriques	TB			
C	2.12 (0.0259)	2.35 (0.0242)	2.68 (0.0313)	C	2.44 (0.0384)			
A	-3.62 (0.1261)	-3.85 (0.1005)	-4.67 (0.1715)	$\alpha$	-4.18 (0.1836)			
B	1.87 (0.0969)	2.02 (0.0842)	1.77 (0.0915)	$\beta$	1.84 (0.8435)			

Tableau A .5. Energies de liaisons calculées pour  $C_n$  ( $2 \leq n_c \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature. Toutes les valeurs sont exprimées en eV/at.

Méthodes Post-HF Bases/PP.	CCD 6-31G* [20]	CCSD(T) cc-PVDZ [21]	CCSD(T) cc-PVTZ [21]	Méthodes LDA Bases/PP.	VWN TZVP [22]
$C_2$	2,9	3.20	3.15	$C_2$	-
$C_3$	4,2	4.58	4.55	$C_3$	-
$C_4$	4,3	4.68	4.64	$C_4$	5.73
$C_5$	4,8	5.14	5.15	$C_5$	-
$C_6$	4,8	5.19	5.21	$C_6$	6.41
$C_7$	5,0	5.38	5.40	$C_7$	-
$C_8$	5,0	5.40	5.42	$C_8$	6.78
$C_9$	5,2	5.52	5.54	$C_9$	-
$C_{10}$	5,4	5.79	5.83	$C_{10}$	6.90
Méthodes GGA Bases/PP.	PBW DNP [23]	BP TZVP [22]	Méthodes Hybrides Bases/PP.	B3LYP 6-31G(d) [24]	
$C_2$	3.36	-	$C_2$	3.07	
$C_3$	4.91	-	$C_3$	4.63	
$C_4$	5.11	5.22	$C_4$	4.68	
$C_5$	5.63	-	$C_5$	5.33	
$C_6$	5.71	5.79	$C_6$	5.36	
$C_7$	5.95	-	$C_7$	5.63	
$C_8$	6.00	6.06	$C_8$	5.58	
$C_9$	6.14	-	$C_9$	5.80	
$C_{10}$	6.37	6.22	$C_{10}$	6.05	
Méthodes Semi-empiriques	TB [25]	Nonorth. TB [26]	DF-TB [20]	Méthodes Empiriques	BP [25]
$C_2$	3.18	2,82	3,70	$C_2$	3.10
$C_3$	5.43	4,85	5,50	$C_3$	4.29
$C_4$	5.14	4,80	5,50	$C_4$	4.75
$C_5$	5.76	5,38	6,20	$C_5$	5.03
$C_6$	5.55	5,29	6,10	$C_6$	5.22
$C_7$	5.89	5,56	6,40	$C_7$	5.33
$C_8$	5.80	-	6,40	$C_8$	5.43
$C_9$	5.94	5,50	6,60	$C_9$	5.52
$C_{10}$	5.89	-	6,50	$C_{10}$	5.57

**Tableau A. 6.** Constantes caractéristiques C,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de  $C_n$  calculés par les méthodes post-HF, LDA, GGA, hybrides, semi-empiriques et empiriques. Nombres entre ( ) représentent l'ES.

Post-HF Bases/PP.	CCD 6-31G*	CCSD(T) cc-PVDZ	CCSD(T) cc-PVTZ	LDA Bases/PP.	VWN TZVP	GGA Bases/PP.	BPW DNP	BP TZVP
C	5.08 (0.0952)	5.44 (0.0948)	5.48 (0.1005)	C	6.89 (0.0698)	C	6.05 (0.1024)	6.17 (0.0692)
A	-11.05 (1.0355)	-12.40 (1.1639)	-12.04 (1.1270)	$\alpha$	-12.31 (0.3672)	$\alpha$	-12.73 (1.0214)	-11.33 (0.4137)
B	1.27 (0.1282)	1.20 (0.1162)	1.25 (0.1249)	$\beta$	1.72 (0.0941)	$\beta$	1.33 (0.1180)	1.64 (0.6447)
Hybrides Bases/PP.	B3LYP 6-31G(d)	Semi-empiriques	TB	Nonorth. TB	DF-TB	Empiriques	BP	
C	5.71 (0.1168)	C	5.85 (0.1229)	5.52 (0.1461)	6.40 (0.0970)	C	5.42 (0.0598)	
A	-11.63 (1.0611)	$\alpha$	-14.55 (1.8089)	-12.58 (1.3947)	-14.93 (1.2490)	$\alpha$	-11.65 (0.6315)	
B	1.39 (0.1454)	$\beta$	1.11 (0.1331)	1.22 (0.1501)	1.18 (0.0997)	$\beta$	1.29 (0.0761)	

**Tableau A. 7.** Energies de liaisons calculées pour  $Pb_n$  ( $2 \leq n_{Pb} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature. Toutes les valeurs sont exprimées en eV/at.

Méthodes Post-HF Bases/PP.	MP2 LANL2DZ [27]	Méth. GGA Bases/PP.	PBE PW [15]	PW91 DND [28]	Méth. Hybr. Bases/PP.	B3PW91 LANL2DZ [27]
<b>Pb</b> <sub>2</sub>	0.53	<b>Pb</b> <sub>2</sub>	1.23	0.96	<b>Pb</b> <sub>2</sub>	0.82
<b>Pb</b> <sub>3</sub>	0.85	<b>Pb</b> <sub>3</sub>	1.75	1.49	<b>Pb</b> <sub>3</sub>	1.44
<b>Pb</b> <sub>4</sub>	1.42	<b>Pb</b> <sub>4</sub>	2.12	1.90	<b>Pb</b> <sub>4</sub>	1.82
<b>Pb</b> <sub>5</sub>	1.53	<b>Pb</b> <sub>5</sub>	2.28	2.11	<b>Pb</b> <sub>5</sub>	1.94
<b>Pb</b> <sub>6</sub>	1.69	<b>Pb</b> <sub>6</sub>	2.47	2.32	<b>Pb</b> <sub>6</sub>	2.09
<b>Pb</b> <sub>7</sub>	1.78	<b>Pb</b> <sub>7</sub>	2.58	2.42	<b>Pb</b> <sub>7</sub>	2.22
<b>Pb</b> <sub>8</sub>	1.74	<b>Pb</b> <sub>8</sub>	2.53	2.38	<b>Pb</b> <sub>8</sub>	2.18
<b>Pb</b> <sub>9</sub>	1.78	<b>Pb</b> <sub>9</sub>	2.62	2.50	<b>Pb</b> <sub>9</sub>	2.25
<b>Pb</b> <sub>10</sub>	1.85	<b>Pb</b> <sub>10</sub>	2.62	2.55	<b>Pb</b> <sub>10</sub>	2.28

**Tableau A. 8.** Constantes caractéristiques C,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de  $Pb_n$  calculés par les méthodes post-HF, GGA et hybrides. Nombres entre ( ) représentent l'ES.

Post-HF Bases/PP.	MP2 LANL2DZ	GGA Bases/PP.	PBE PW	PW91 DND	Hybrides Bases/PP.	B3PW91 LANL2DZ
C	1.93 (0.0780)	C	2.66 (0.0285)	2.57 (0.0279)	C	2.30 (0.0268)
$\alpha$	-2.89 (0.1771)	$\alpha$	-3.71 (0.2525)	-3.99 (0.0912)	$\alpha$	-3.78 (0.1073)
$\beta$	2.63 (0.3493)	$\beta$	2.11 (0.1504)	2.25 (0.0923)	$\beta$	2.05 (0.0949)

*Références*

- [1] B. X. Li, P. L. Cao, *Physical Review B* 62 (2000), 15788.
- [2] Z. Y. Lu, C. Z. Wang, K.M. Ho, *Physical Review B* 61 (2000), 2329.
- [3] N. Kapila, I. Garg, V. K. Jindal, H. Sharma, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012), 2885.
- [4] L. Z. Zhao, W. C. Lu, W. Qin, Q. J. Zang, C. Z. Wang, K. M. Ho, *Chemical Physics Letters* 455 (2008), 225.
- [5] N. Kapila, V. K. Jindal, H. Sharma, *Physica B* 406 (2011), 4612.
- [6] W. J. Zhao, Y. X. Wang, *Chemical Physics* 352 (2008), 291.
- [7] X. Li, K. Su, X. Yang, L. Song, L. Yang, *Computational and Theoretical Chemistry* 1010 (2013), 32.
- [8] T. B. Tai, M. T. Nguyen, *Journal of Chemical Theory and Computation* 7 (2011), 1119.
- [9] S. D. Li, Z. G. Zhao, H. S. Wu, Z. H. Jin, *Journal of Chemical Physics*, 115 (2001), 9255.
- [10] M. Kumar, N. Bhattacharyya, D. Bandyopadhyay, *Journal of Molecular Modeling*, DOI 10.1007/s00894-011-1122-4.
- [11] C. Jo and K. Lee, *Journal of Chemical Physics* 113 (2000), 7268.
- [12] S. Ma, G. Wang, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 767 (2006), 75.
- [13] T. B. Tai, N. M. Tam, M. T. Nguyen, *Chemical Physics* 388 (2011), 1.
- [14] S. K. Sahoo, S. Nigam, P. Sarkar, C. Majumder, *Chemical Physics Letters* 518 (2011), 70.
- [15] S. Barman, C. Rajesh, G.P. Das, C. Majumder, *The European Physical Journal D* 55 (2009), 613.
- [16] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, *Physical Review B* 64 (2001), 233405-1.
- [17] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Physical Review B* 71 (2005), 035401-1.
- [18] B. Assadollahzadeh, S. Schäfer, P. Schwerdtfeger, *Journal of Computational Chemistry* 31 (2009), 929.
- [19] C. Jo, K. Lee, *Journal of Chemical Physics* 113 (2000), 7268.
- [20] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Kohler, *Physical Review B* 51 (1995), 12947.
- [21] J. M. L. Martin, P. R. Taylor, *The Journal of Chemical Physics* 20 (1995), 8270.
- [22] R. O. Jones, *Journal of Chemical Physics* 110 (1999), 5189.
- [23] Z. H. Chen, Z. Xie, Q. M. Ma, S. L. Liu, Y. Liu, Y. C. Li, *Physics Letters A* 375 (2011), 2338.
- [24] X. Lianga, Y. H. Luo, X. J. Feng, T.T. Cao, L. X. Zhao, *The European Physical Journal D* 46 (2008), 93.
- [25] D. P. Kosimov, A. A. Dzhurakhalov, F. M. Peeters, *Physical Review B* 78 (2008), 235433.
- [26] M. Menon, K. R. Subbaswamy, Majid Sawtarie, *Physical Review B* 48 (1993), 8398.
- [27] C. Rajesh, C. Majumder, M. G. R. Rajan, S. K. Kulshreshtha, *Physical Review B* 72 (2005), 235411-1.
- [28] Y. J. Bai, H. Y. Cheng, H. Q. Sun, N. Xu, K. M. Deng, *Physica B* 406 (2011), 3781.

**Tableau B. 1.** Energies de liaisons calculées pour  $\text{Au}_n$  ( $2 \leq n_{\text{Au}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature. Toutes les valeurs sont exprimées en eV/at.

Méthodes LDA Bases/PP.	VWN DNP [1]	PW92 DNP [2]	SVWN5 LANL2DZ [3]	CA-PZ USPP-PW [4]	CA-PZ PAW-PW [4]		
$\text{Au}_2$	1.55	1.22	1.39	1.45	1.49		
$\text{Au}_3$	1.94	1.28	1.50	1.58	1.61		
$\text{Au}_4$	2.31	1.74	1.94	2.04	2.07		
$\text{Au}_5$	2.55	1.90	2.13	2.21	2.24		
$\text{Au}_6$	2.77	2.18	2.41	2.49	2.53		
$\text{Au}_7$	2.85	2.13	2.38	2.46	2.50		
$\text{Au}_8$	2.94	2.30	2.53	2.62	2.65		
$\text{Au}_9$	3.00	2.30	2.55	2.72	2.66		
$\text{Au}_{10}$	3.11	2.39	-	2.74	2.78		
Méthodes GGA Bases/PP.	PW91 USPP-PW [4]	PW91 PAW-PW [4]	PW91 TZ2P [5]	PW91 DNP [6]	PW91 LANL2DZ [7]	PW91 SDD [8]	PW91 TZP [9]
$\text{Au}_2$	1.15	1.18	1.17	1.21	1.10	1.10	1.12
$\text{Au}_3$	1.17	1.21	1.16	1.39	1.14	1.14	1.13
$\text{Au}_4$	1.54	1.56	1.56	1.74	1.45	1.46	1.48
$\text{Au}_5$	1.66	1.69	1.69	1.93	1.59	1.60	1.62
$\text{Au}_6$	1.90	1.94	1.95	2.17	1.83	1.83	1.85
$\text{Au}_7$	1.85	1.89	1.88	2.21	1.78	1.78	1.81
$\text{Au}_8$	1.97	2.01	2.02	2.27	1.90	1.90	1.93
$\text{Au}_9$	1.96	2.00	-	2.30	1.87	1.89	1.91
$\text{Au}_{10}$	2.05	2.09	-	2.40	1.95	1.97	1.99

Méthodes GGA Bases/PP.	PW91 5s5p4d [10]	PW91 CPE-121G [11]	PW91 CRENBEL [3]	PW91 Stuttgart 1997 [3]	PBE DZP [12]	PBE DNP [13]	PBE DZSD [14]
Au <sub>2</sub>	1.03	1.12	1,12	1,03	1,47	1,07	1,52
Au <sub>3</sub>	1.04	1.18	1,17	1,10	1,58	1,11	1,66
Au <sub>4</sub>	1.37	1.52	1,50	1,42	1,99	1,42	2,12
Au <sub>5</sub>	1.50	1.66	1,65	1,57	2,16	1,55	2,28
Au <sub>6</sub>	1.73	1.88	1,87	1,79	2,45	1,77	2,56
Au <sub>7</sub>	1.68	1.84	1,85	1,77	2,41	1,72	2,52
Au <sub>8</sub>	1.80	1.95	1,95	1,87	2,54	1,84	2,65
Au <sub>9</sub>	1.78	1.95	1,94	1,86	2,55	1,81	2,67
Au <sub>10</sub>	186	2.04	-	-	2,58	1,91	2,78
Méthodes GGA Bases/PP.	PBE PW [15]	PBE LanL2DZ [16]	BP86 cc-PVDZ-pp [17]	BP86 LanL2DZ [18]	BP86 LanL2TZ(f) [19]	BLYP DNP [20]	PW91P86 LanL2DZ [49]
21Au <sub>2</sub>	1,11	1,15	1,12	1,07	1,14	1,10	1,15
Au <sub>3</sub>	1,15	1,12	1,16	1,11	1,19	1,21	1,20
Au <sub>4</sub>	1,50	1,43	1,46	1,41	1,49	1,49	1,53
Au <sub>5</sub>	1,64	1,57	1,61	1,55	1,63	1,62	1,67
Au <sub>6</sub>	1,86	1,80	1,84	1,78	1,86	1,84	1,91
Au <sub>7</sub>	1,79	1,75	1,71	1,73	1,82	1,80	1,87
Au <sub>8</sub>	1,89	1,87	1,91	1,85	1,94	1,92	1,99
Au <sub>9</sub>	1,89	1,85	1,90	1,83	1,92	1,93	1,97
Au <sub>10</sub>	1,92	-	1,99	-	1,99	1,99	2,05

Méth. GGGA/M-GGA Bases/PP.	WC-PBE DZP [22]	TPSSTPSS LANL2DZ [23]	TPSSTPSS LANL2TZ(f) [24]	
Au <sub>2</sub>	1.16	1.09	1.16	
Au <sub>3</sub>	1.24	1.13	1.19	
Au <sub>4</sub>	1.61	1.46	1.52	
Au <sub>5</sub>	1.76	1.60	1.67	
Au <sub>6</sub>	2.01	1.84	1.91	
Au <sub>7</sub>	1.97	1.79	1.87	
Au <sub>8</sub>	2.09	1.91	1.99	
Au <sub>9</sub>	-	1.89	1.98	
Au <sub>10</sub>	-	1.98	2.07	
Méthodes Hybrides Bases/PP.	B3PW91 SDD [25]	B3LYP LANL2DZ [26]	B3LYP SBKJC [27]	HLYP LANL2DZ [28]
Au <sub>2</sub>	0.94	0.94	0.96	0.67
Au <sub>3</sub>	0.94	0.92	0.94	0.58
Au <sub>4</sub>	1.25	1.19	1.23	0.89
Au <sub>5</sub>	1.39	1.28	1.35	1.00
Au <sub>6</sub>	1.62	1.50	1.32	1.23
Au <sub>7</sub>	1.56	1.44	1.51	1.02
Au <sub>8</sub>	1.69	1.57	1.63	1.23
Au <sub>9</sub>	1.66	1.51	1.54	-
Au <sub>10</sub>	1.75	1.58	1.61	-
Méthodes Empiriques	MM [29]	EAM/VC [30]	EAM/DBF [31]	
Au <sub>2</sub>	0.55	1.04	1.50	
Au <sub>3</sub>	0.99	1.52	2.23	
Au <sub>4</sub>	1.33	2.00	2.59	
Au <sub>5</sub>	1.54	2.37	2.77	
Au <sub>6</sub>	1.75	2.57	2.86	
Au <sub>7</sub>	1.84	2.71	2.91	
Au <sub>8</sub>	1.96	2.77	2.93	
Au <sub>9</sub>	2.04	2.83	2.94	
Au <sub>10</sub>	2.10	2.89	2.94	

**Tableau B. 2.** Constantes caractéristiques  $C$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de  $Au_n$  calculés par les méthodes LDA, GGA, hybrides et empiriques. Nombres entre ( ) représentent l'ES.

LDA	VWN	PW92	SVWN5	CA-PZ	CA-PZ			
Bases/pp.	DNP	DNP	LANL2DZ	USPP-PW	PAW-PW			
$C$	3.01 (0.0797)	2.36 (0.1049)	2.54 (0.1197)	2.69 (0.1070)	2.69 (0.1038)			
$\alpha$	-4.92 (0.3736)	-3.53 (0.3463)	-4.06 (0.4579)	-4.18 (0.4252)	-4.29 (0.4592)			
$\beta$	1.91 (0.2186)	2.24 (0.3920)	1.95 (0.3638)	2.06 (0.3417)	1.96 (0.3255)			
GGA	PW91							
Bases/pp.	USPP-PW	PAW-PW	TZ2P	DNP	LANL2DZ	SDD	TZP	5s5p4d
$C$	1.99 (0.0857)	2.02 (0.0869)	1.98 (0.1429)	2.35 (0.0810)	1.90 (0.0805)	1.92 (0.0813)	1.64 (0.0863)	1.82 (0.0833)
$\alpha$	-3.19 (0.3970)	-3.26 (0.4106)	-3.28 (0.5314)	-3.64 (0.3121)	-3.06 (0.3772)	-3.06 (0.3707)	-3.08 (0.3814)	-2.83 (0.3433)
$\beta$	1.92 (0.3623)	1.90 (0.3601)	1.83 (0.4952)	2.09 (0.2963)	1.91 (0.3552)	1.93 (0.3579)	1.96 (0.3769)	2.02 (0.3931)
GGA	PW91	PW91	PW91	PBE	PBE	PBE	PBE	PBE/LANL2DZ
Bases/pp.	CEP-121G	CRENBEL	Stuttgart 1997	DZP	DNP	DZSD	PW	
$C$	1.98 (0.0792)	1.94 (0.0942)	1.87 (0.0910)	2.54 (0.0921)	1.85 (0.0773)	2.68 (0.0944)	1.90 (0.0716)	1.83 (0.1022)
$\alpha$	-3.17 (0.3650)	-3.20 (0.4140)	-2.99 (0.3459)	-4.24 (0.4866)	-2.98 (0.3702)	-4.45 (0.4844)	-3.20 (0.3908)	-3.11 (0.5186)
$\beta$	1.92 (0.3363)	1.83 (0.3682)	1.96 (0.3754)	1.80 (0.2958)	1.89 (0.3503)	1.83 (0.2884)	1.77 (0.3062)	1.72 (0.4166)
GGA	BP86	BP86	BP86	BLYP	PW91P86	WC-PBE	TPSSTPSS	TPSSTPSS
Bases/pp.	cc-PVDZ-PP	LANL2DZ	LANL2TZ( f)	DNP	LANL2DZ	DZP	LANL2DZ	LANL2TZ( f)
$C$	1.91 (0.0863)	1.82 (0.0925)	1.94 (0.0793)	1.93 (0.0717)	2.00 (0.0825)	2.07 (0.1270)	1.93 (0.0830)	2.01 (0.0886)
$\alpha$	-3.08 (0.4159)	-3.02 (0.4152)	-3.17 (0.3999)	-3.16 (0.3579)	-3.22 (0.3871)	-3.41 (0.4562)	-3.04 (0.3587)	-3.18 (0.3935)
$\beta$	1.88 (0.3788)	1.82 (0.3835)	1.84 (0.3394)	1.85 (0.3074)	1.90 (0.3462)	1.85 (0.4218)	1.98 (0.3659)	1.95 (0.3744)
Hybrides	B3PW91	B3LYP	B3LYP	HLYP	Empiriques	MM	EAM/DBF	EAM/VC
Bases/pp.	SDD	LANL2DZ	SBKJC	LANL2DZ				
$C$	1.72 (0.0864)	1.54 (0.0736)	1.56 (0.0791)	1.23 (0.1607)	$C$	2.26 (0.0201)	2.95 (0.0016)	2.99 (0.0438)
$\alpha$	-2.58 (0.3002)	-2.51 (0.3694)	-2.53 (0.3990)	-1.81 (0.3365)	$\alpha$	-3.03 (0.0239)	-5.95 (0.0438)	-4.34 (0.0984)
$\beta$	2.19 (0.4437)	1.85 (0.3987)	1.84 (0.4248)	2.29 (0.9685)	$\beta$	3.45 (0.0848)	1.42 (0.4323)	2.64 (0.1308)

**Tableau B. 3.** Energies de liaisons calculées pour  $\text{Ag}_n$  ( $2 \leq n_{\text{Ag}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature. Toutes les valeurs sont exprimées en eV/at.

Méthodes LDA Bases/PP.	VWN 10s5p5d [32]	Taler-pade PW [33]					
$\text{Ag}_2$	0,83	1,28					
$\text{Ag}_3$	0,86	1,33					
$\text{Ag}_4$	1,22	1,69					
$\text{Ag}_5$	1,36	1,83					
$\text{Ag}_6$	1,58	2,04					
$\text{Ag}_7$	1,65	2,15					
$\text{Ag}_8$	1,78	2,17					
$\text{Ag}_9$	1,77	2,09					
$\text{Ag}_{10}$	1,85	2,34					
Méthodes GGA Bases/ PP.	BPW91 5s5p4d [34]	BPW91 (3311111/22111/3111) [35]	PBE DZSD [36]	PBE LANL2DZ [37]	PBE Tier1+spd [38]	PW92 (633321/53211*/531+) [39]	PW91 TZ2P [40]
$\text{Ag}_2$	0,82	0,80	1,32	0,88	0,85	0,53	0,90
$\text{Ag}_3$	0,82	0,78	1,42	0,86	0,81	0,82	0,84
$\text{Ag}_4$	1,08	1,04	1,82	1,13	1,38	1,02	1,16
$\text{Ag}_5$	1,19	1,14	1,95	1,23	1,58	1,15	1,26
$\text{Ag}_6$	1,36	1,31	2,16	1,40	1,93	1,23	1,46
$\text{Ag}_7$	1,38	1,32	2,29	1,43	1,99	1,28	1,48
$\text{Ag}_8$	1,48	1,42	2,42	1,50	2,17	1,32	1,58
$\text{Ag}_9$	1,45	-	2,41	1,49	2,12	1,34	-
$\text{Ag}_{10}$	1,51	-	2,48	1,55	-	1,36	-

Méthodes GGA/M-GGA Bases/ PP.	PW91 DNP [41]	PW91 LANL2DZ [37]	PW91 PW [42]	WC-PBE DZP [22]	TPSSTPSS LANL2DZ [43]	TPSSTPSS LANL2TZ(f) [44]
Ag <sub>2</sub>	0,87	0,89	0,89	0,89	0,52	0,62
Ag <sub>3</sub>	0,91	0,88	0,90	0,91	0,87	0,97
Ag <sub>4</sub>	1,16	1,15	1,20	1,20	1,11	1,20
Ag <sub>5</sub>	1,28	1,25	1,30	1,32	1,28	1,35
Ag <sub>6</sub>	1,44	1,43	1,48	1,50	1,40	1,46
Ag <sub>7</sub>	1,47	1,45	1,50	1,54	1,47	1,53
Ag <sub>8</sub>	1,54	1,55	1,60	1,64	1,53	1,58
Ag <sub>9</sub>	1,55	1,51	1,58	-	1,57	1,61
Ag <sub>10</sub>	1,55	1,58	1,63	-	1,59	1,63
Méthodes Hybrides Bases/ PP.	B3LYP (8s7p6d1f/6s5p3d1f) [45]	B3LYP LanL2DZ [46]	Méthodes Semi-empiriques	TB [47]	Méthodes Empiriques	EAM [48]
Ag <sub>2</sub>	0,76	0,78	Ag <sub>2</sub>	1,36	Ag <sub>2</sub>	1,31
Ag <sub>3</sub>	0,73	0,74	Ag <sub>3</sub>	1,66	Ag <sub>3</sub>	1,60
Ag <sub>4</sub>	0,96	0,95	Ag <sub>4</sub>	1,86	Ag <sub>4</sub>	1,81
Ag <sub>5</sub>	1,05	1,04	Ag <sub>5</sub>	1,96	Ag <sub>5</sub>	1,91
Ag <sub>6</sub>	1,21	1,20	Ag <sub>6</sub>	2,04	Ag <sub>6</sub>	1,99
Ag <sub>7</sub>	1,18	1,17	Ag <sub>7</sub>	2,09	Ag <sub>7</sub>	2,04
Ag <sub>8</sub>	1,28	1,24	Ag <sub>8</sub>	2,11	Ag <sub>8</sub>	2,07
Ag <sub>9</sub>	-	1,21	Ag <sub>9</sub>	2,16	Ag <sub>9</sub>	2,11
Ag <sub>10</sub>	-	1,26	Ag <sub>10</sub>	2,19	Ag <sub>10</sub>	2,13

**Tableau B. 4.** Constantes caractéristiques  $C$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de  $Ag_n$  calculés par les méthodes LDA, GGA, hybrides, semi-empirique et empirique. Nombres entre ( ) représentent l'ES.

LDA	VWN	Taler-pade	GGA	BPW91	BPW91	PBE	PBE	PBE
Bases/pp.	10s5p5d	PW	Base /pp.	5s5p4d	(3311111/22111/3111)	DZSD	LANL2DZ	Tier1+spd
C	1.92 (0.1153)	2.20 (0.0990)	C	1.50 (0.0763)	1.40 (0.1211)	2.44 (0.1070)	1.52 (0.0764)	2.53 (0.3109)
$\alpha$	-2.54 (0.1805)	-3.53 (0.4586)	$\alpha$	-2.21 (0.2511)	-2.15 (0.3285)	-3.69 (0.3869)	-2.31 (0.2957)	-3.17 (0.2371)
$\beta$	3.07 (0.5816)	1.92 (0.3785)	$\beta$	2.24 (0.4558)	2.07 (0.6247)	2.15 (0.3847)	2.08 (0.4396)	3.99 (1.1586)
GGA	PW92	PW91	PW91	PW91	PW91	WC-PBE	TPSSTPSS	TPSSTPSS
Bases/pp.	(633321/53211*/531+)	TZ2P	DNP	LanL2DZ	PW	DZP	LANL2DZ	LANL2TZ(f)
C	1.37 (0.0072)	1.57 (0.1517)	1.55 (0.0650)	1.55 (0.0778)	1.62 (0.0759)	1.63 (0.1308)	1.65 (0.0031)	1.67 (0.0108)
$\alpha$	-2.15 (0.0249)	-2.36 (0.3716)	-2.42 (0.2708)	-2.36 (0.2970)	-2.44 (0.2752)	-2.48 (0.3297)	-2.39 (0.0068)	-2.33 (0.0336)
$\beta$	2.19 (0.0442)	2.16 (0.7074)	2.01 (0.3586)	2.10 (0.4395)	2.15 (0.4128)	2.13 (0.5816)	2.68 (0.0168)	2.50 (0.0560)
Hybrides	B3LYP	B3LYP	Semi-empiriques	TB	EAM			
Bases/pp.	(8s7p6d1f)/ [6s5p3d1f]	LANL2DZ						
C	1.24 (0.0981)	1.23 (0.0590)	C	2.10 (0.0373)	2.05 (0.0366)			
$\alpha$	-2.04 (0.3682)	-2.04 (0.3266)	$\alpha$	-4.90 (0.4967)	-4.64 (0.4515)			
$\beta$	1.82 (0.5475)	1.76 (0.3950)	$\beta$	1.16 (0.1177)	1.20 (0.1200)			

**Tableau B. 5.** Energies de liaisons calculées pour  $\text{Cu}_n$  ( $2 \leq n_{\text{Cu}} \leq 10$ ) avec les méthodes théoriques les plus fréquentes dans la littérature. Toutes les valeurs sont exprimées en eV/at.

Méthodes LDA Bases/PP.	CA-PZ USPP-PW [49]	CA Real space [50]	PZ81 PW [51]	FP LMTO [52]			
$\text{Cu}_2$	1,58	1,27	1,51	1,47			
$\text{Cu}_3$	1,79	1,40	1,63	1,60			
$\text{Cu}_4$	2,24	1,81	2,09	2,00			
$\text{Cu}_5$	2,40	1,95	-	2,19			
$\text{Cu}_6$	2,65	2,17	2,49	2,40			
$\text{Cu}_7$	2,85	2,35	-	2,65			
$\text{Cu}_8$	2,99	2,47	2,84	2,73			
$\text{Cu}_9$	3,01	2,47	-	2,80			
$\text{Cu}_{10}$	-	2,55	2,93	-			
Méthodes GGA Bases/PP.	BLYP 6-311G+(d) [53]	BLYP DNP [54]	PBE 7s5p4d [55]	PBE PAW-PW [56]	PW DZVP [57]	PW91 PW [58]	PW91 DNP [59]
$\text{Cu}_2$	1,00	1,02	1,06	1,09	1,03	1,13	1,06
$\text{Cu}_3$	1,01	1,01	1,13	1,19	0,97	1,22	1,19
$\text{Cu}_4$	1,33	1,35	1,47	1,52	1,38	1,61	1,58
$\text{Cu}_5$	1,43	1,42	1,60	1,68	1,48	1,73	1,72
$\text{Cu}_6$	1,61	1,64	1,76	1,86	1,66	1,93	1,91
$\text{Cu}_7$	1,65	1,65	1,90	1,98	1,70	2,06	2,03
$\text{Cu}_8$	1,75	1,75	2,00	2,09	1,80	2,17	2,11
$\text{Cu}_9$	1,73	1,74	1,99	2,09	1,78	2,16	2,12
$\text{Cu}_{10}$	1,78	-	2,06	2,16	1,83	2,22	2,20

Méthodes GGA Bases/PP.	PBE DZSD [14]	Méthodes hyb. Bases	B3LYP LANL2DZ+f [60]	B3LYP SDD [61]	B3PW91 LANL2DZ [62]		
<b>Cu<sub>2</sub></b>	1,52	<b>Cu<sub>2</sub></b>	1,01	0,94	0,96		
<b>Cu<sub>3</sub></b>	1,78	<b>Cu<sub>3</sub></b>	0,99	0,92	1,00		
<b>Cu<sub>4</sub></b>	2,26	<b>Cu<sub>4</sub></b>	1,29	1,22	1,31		
<b>Cu<sub>5</sub></b>	2,41	<b>Cu<sub>5</sub></b>	1,40	1,32	1,43		
<b>Cu<sub>6</sub></b>	2,63	<b>Cu<sub>6</sub></b>	1,58	1,50	1,61		
<b>Cu<sub>7</sub></b>	2,83	<b>Cu<sub>7</sub></b>	1,61	1,53	1,69		
<b>Cu<sub>8</sub></b>	2,96	<b>Cu<sub>8</sub></b>	1,69	1,62	1,79		
<b>Cu<sub>9</sub></b>	2,93	<b>Cu<sub>9</sub></b>	1,68	-	1,77		
<b>Cu<sub>10</sub></b>	3,07	<b>Cu<sub>10</sub></b>	1,73	-	-		
Méthodes Semi-empiriques	TB [63]	TB LMTO-ASA-pp'[64]	Méthodes Empiriques	EAM/DBF [65]	EAM/VC [65]	Gupta [66]	PEF [67]
<b>Cu<sub>2</sub></b>	1,03	0,23	<b>Cu<sub>2</sub></b>	1,22	1,04	1,29	0,29
<b>Cu<sub>3</sub></b>	1,43	0,68	<b>Cu<sub>3</sub></b>	1,65	1,49	1,67	0,58
<b>Cu<sub>4</sub></b>	2,00	1,28	<b>Cu<sub>4</sub></b>	1,96	1,81	1,94	0,87
<b>Cu<sub>5</sub></b>	2,24	1,43	<b>Cu<sub>5</sub></b>	2,10	1,98	2,08	1,06
<b>Cu<sub>6</sub></b>	2,54	1,56	<b>Cu<sub>6</sub></b>	2,25	2,14	2,21	1,26
<b>Cu<sub>7</sub></b>	2,63	1,81	<b>Cu<sub>7</sub></b>	2,32	2,22	2,28	1,38
<b>Cu<sub>8</sub></b>	2,87	2,15	<b>Cu<sub>8</sub></b>	2,37	2,31	2,33	1,49
<b>Cu<sub>9</sub></b>	2,87	2,15	<b>Cu<sub>9</sub></b>	-	-	2,38	1,58
<b>Cu<sub>10</sub></b>	3,00	2,25	<b>Cu<sub>10</sub></b>	-	-	2,43	1,68

**Tableau B. 6.** Constantes caractéristiques C,  $\alpha$  et  $\beta$  des agrégats de Cu<sub>n</sub> calculés par les méthodes LDA, GGA, hybrides, semi-empiriques et empiriques. Nombres entre ( ) représentent l'ES.

LDA Bases/pp.	CA-PZ USPP-PW	CA Real space	PZ81 PW	FP LMTO	GGA Base/pp.	BLYP 6-311G+(d)	BLYP DNP	PBE 7s5p4d		
C	2.99 (0.1493)	2.55 (0.1184)	2.89 (0.1984)	2.78 (0.1689)	C	1.75 (0.0801)	1.73 (0.0966)	2.05 (0.0974)		
$\alpha$	-4.60 (0.4886)	-3.64 (0.3264)	-4.35 (0.5792)	-4.10 (0.4582)	$\alpha$	-2.71 (0.3264)	-2.77 (0.3761)	-2.96 (0.2891)		
$\beta$	2.09 (0.3958)	2.42 (0.4242)	2.19 (0.5342)	2.26 (0.4968)	$\beta$	2.03 (0.3942)	1.94 (0.4321)	2.35 (0.4306)		
GGA Bases/pp.	PBE PAW-PW	PW DZVP	PW91 PW	PW91 DNP	PBE DZSD	Hybrides Base/pp.	B3LYP LanL2DZ+f	B3LYP SDD	B3PW91 LANL2DZ	
C	2.15 (0.0981)	1.82 (0.0934)	2.22 (0.0993)	2.19 (0.0868)	3.00 (0.1082)	C	1.69 (0.0790)	1.59 (0.1239)	1.80 (0.1067)	
$\alpha$	-3.10 (0.2823)	-2.75 (0.3435)	-3.24 (0.2928)	-3.20 (0.2506)	-4.58 (0.3924)	$\alpha$	-2.67 (0.3465)	-2.54 (0.4152)	-2.68 (0.3050)	
$\beta$	2.38 (0.4137)	2.13 (0.4506)	2.33 (0.4025)	2.38 (0.3554)	2.15 (0.3131)	$\beta$	1.95 (0.3975)	1.91 (0.5485)	2.21 (0.4815)	
Semi-empir.	TB	TB LMTO-ASA-pp's	Empiriques	EAM/DBF	EAM/VC	Gupta	PEF			
C	3.14 (0.0823)	3.00 (0.4025)	C	2.35 (0.0476)	2.32 (0.0471)	2.35 (0.0454)	2.13 (0.0729)			
$\alpha$	-4.26 (0.1254)	-3.65 (2995)	$\alpha$	-4.35 (0.2491)	-3.84 (0.1539)	-4.33 (0.3193)	-2.56 (0.0530)			
$\beta$	3.10 (0.2472)	6.09 (1.5161)	$\beta$	1.58 (0.1289)	1.93 (0.1378)	1.57 (0.1469)	5.71 (0.3847)			

## Références

- [1] J. Zhao, J. Yang, J. G. Hou, *Physical Review B* 67 (2003), 085404-1.
- [2] J. Wang, G. Wang, J. Zhao, *Physical Review B* 66 (2002), 035418-1.
- [3] A. V. Walker, *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005), 094310-1.
- [4] S. Wang, W. N. Wang, J. Lu, G. H. Chen, K. N. Fan, *Acta Chimica Sinica* 65 (2007), 2085.
- [5] G. F. Zhao, Z. Zeng, *The Journal Of Chemical Physics* 125 (2006), 014303-1.
- [6] X. J. Kuang, X. Q. Wang, G. B. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 570 (2013), 46.
- [7] X. B. Li, H. Y. Wang, X. D. Yang, Z. H. Zhu, *The Journal of Chemical Physics* 126 (2007), 084505-1.
- [8] Y. F. Li, A. J. Mao, Yang Li, X. Y. Kuang, *Journal of Molecular Modeling* 18 (2012), 3061.
- [9] X. Chen, S. Sun, F. Li, X. Wang, D. Xia, *Molecules* 18 (2013), 3279.
- [10] H. M. Lee, M. Ge, B. R. Sahu, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), 9994.
- [11] L. X. Zhao, X. J. Feng, T. T. Cao, X. Liang, Y. H. Luo, *The Chinese Physical Society*, 18 (2009), 2709.
- [12] Priyanka, S. Bansal, K. Dharamvir, *Journal of Nano Research* 24 (2013), 203.
- [13] J. C. Idrobo, W. Walkosz, S. F. Yip, S. Ögüt, J. Wang, J. Jellinek, *Physical Review B* 76 (2007), 205422-1.
- [14] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón, L. C. Balbás, *Physical Review B* 70 (2004), 165403.
- [15] H. Hakkinen, U. Landman, *Physical Review B* 62 (2000), R2287.
- [16] M. Zhanga, S. B. Yang, X. J. Feng, L.X. Zhao, H. Y. Zhang, Y. H. Luo, *The European Physical Journal D* 67 (2013), 11.
- [17] L. Lin, P. Claes, P. Gruene, G. Meijer, Andr. Fielicke, M. T. Nguyen, P. Lievens, *Chem Phys Chem* 11 (2010), 1932.
- [18] P. Shao, X. Y. Kuang, Y. R. Zhao, H. Q. Wang, Y. F. Li, *Molecular Physics* 109 (2011), 315.
- [19] Y. R. Zhao, X. Y. Kuang, B. B. Zheng, S. J. Wang, Y. F. Li, *Journal of Molecular Modeling* 18 (2012), 275.
- [20] A. Deka, R. C. Deka, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 870 (2008), 83.
- [21] Y. R. Zhao, X. Y. Kuang, B. B. Zheng, Y. F. Li, S. J. Wang, *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011), 569.
- [22] M. A. Tafoughalt, M. Samah, *Physica B* 407 (2012), 2014.
- [23] L. Cheng, X. Y. Kuang, Z.W. Lu, A. J. Mao, Y. M. Ma, *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011), 9273.
- [24] Y. Hu, F. Kong, S. Wang, Y. Yuan, L. Jin, *Journal of Molecular Structure* 1035 (2013), 165.
- [25] A. J. Mao, X. Y. Kuang, G. Chen, Y. R. Zhao, Y. F. Li, P. Lu, C. Zhang, *Molecular Physics* 109 (2011), 1485.
- [26] G. Zanti, D. Peeters, *Theoretical Chemistry Accounts* 132 (2013), 1300.

- [27] P. K. Jain, *Structural Chemistry* 16 (2005), 421.
- [28] N. K. Jena, K. R. S. Chandrakumar, S. K. Ghosh, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), 17885.
- [29] N. T. Wilson, R. L. Johnston, *The European Physical Journal D* 12 (2000), 161.
- [30] D. Alamanova, V. G. Grigoryan, M. Springborg, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 220 (2006), 811.
- [31] D. X. Tian, H. L. Zhang, J. J. Zhao, *Solid State Communication* 144 (2007), 174.
- [32] R. Fournier, *Journal of Chemical Physics* 115 (2001), 2165.
- [33] B. K. Agrawal, S. Agrawal, P. Srivastava, S. Singh, *Journal of Nanoparticle Research* 6 (2004), 363.
- [34] H. M. Lee, M. Ge, B. R. Sahu, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), 9994.
- [35] S. Zhao, Y. L. Ren, J. J. Wang, W.P. Yin, *Journal of Molecular Structure: Theochem* 897 (2009), 100.
- [36] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón, L. C. Balbás, *Physical Review B* 70 (2004), 165403.
- [37] E. Carvajal, O. Hahn-Herrera, E. Orgaz, *Revista Mexicana de Fisica* 55 (2009), 418.
- [38] K. O. E. Henriksson, K. Nordlund, J. Keinonen, *Physical Review B* 71 (2005), 014117.
- [39] M. Itoh, V. Kumar, T. Adschiri, Y. Kawazoe, *Journal of Chemical Physics* 131 (2009), 174510.
- [40] G. F. Zhao, Z. Zeng, *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006), 014303-1.
- [41] X. Kuang, X. Wang, G. Liu, *Structural Chemistry* 22 (2011), 517.
- [42] M. Itoh, V. Kumar, T. Adschiri, Y. Kawazoe, *The Journal of Chemical Physics* 131 (2009), 174510.
- [43] M. Yang, K.A. Jackson, J. Jellinek, *Journal of Physics* 125 (2006), 144308.
- [44] X. J. Kuang, X. Q. Wang, G. B. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 570 (2013), 46.
- [45] F. L. Liu, G. Jiang, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 953 (2010), 7.
- [46] X. Y. Liu, Z. H. Zhu, Y. Sheng, *Chinese Physics B* 20 (2011) 113101-1.
- [47] C. Rey, L. J. Gallego, J. Garcia-Rodeja, J. A. Alonso, M. P. Iniguez, *Physical Review B* 48 (1993), 8253.
- [48] D. G. Vlachos, L. D. Schmidt, R. Aris, *Phys D - Atoms, Molecules and Clusters* 26 (1993), 156.
- [49] W. D. Hsu, M. Ichihashi, T. Kondow, S. B. Sinnott, *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007), 441.
- [50] S. Li, M. M. G. Alemany, J. R. Chelikowsky, *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006), 034311.
- [51] C. Massobrio, A. Pasquarello, R. Car, *Chemical Physics Letters* 238 (1995), 215.
- [52] M. Kabir, A. Mookerjee, R. P. Datta, A. Banerjee, A. K. Bhattacharya, *International Journal of Modern Physics B* 17 (2003), 2061.
- [53] G. Guzman-Ramirez, F. Aguilera-Granja, J. Robles, *The European Physical Journal D* 57 (2010), 335.
- [54] B. Yin, Y. Yin, Y. Lei, L. Dong, Y. Zhang, *Chemical Physics Letters* 509 (2011), 192.
- [55] X. Chu, M. Xiang, Q. Zeng, W. Zhu, M. Yang, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 44 (2011), 205103.
- [56] S. L. Han, X. Xue, X. C. Nie, H. Zhai, F. Wang, Q. Sun, Yu Jia, S.F. Li, Z.X. Guo, *Physics Letters A* 374 (2010), 4324.

- [57] K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici, A. M. Koster, *Journal of Chemical Physics* 116 (2002), 4497.
- [58] S. Wang, Z. P. Liu, J. Lu, K. N. Fan, *Acta Chimica Sinica* 65 (2007), 1831.
- [59] X. J. Kuang, X. Q. Wang, G. B. Liu, *Journal of Chemical Sciences* 123 (2011), 743.
- [60] Z. Cao, Y. Wang, J. Zhu, W. Wu, Q. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), 9649.
- [61] L. P. Campos, E. Chávez, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 958 (2010), 92.
- [62] P. Jaque, A. T. Labbe, *Journal of Chemical Physics* 117 (2002), 3208.
- [63] M. Kabir, A. Mookerjee, A. K. Bhattacharya, *Physical Review A* 69 (2004), 043203.
- [64] U. Lammers, G. Borstel, *Physical Review B* 49 (1994), 17360.
- [65] V. G. Grigoryan, D. Alamanova, M. Springborg, *Physical Review B* 73 (2006), 115415-1.
- [66] Z. Ni, L. Gongping, P. Xiaodong, <http://www.paper.edu.cn>.
- [67] M. Büyükata, J. C. Belchior, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 19 (2008), 884.

---

## Evaluation of diameter effects of individual coaxial SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires on their acoustic parameters

---

Linda Achou, Abdellaziz Doghmane\*,  
Yahya Al-Sayad, Kahina Ammiali and  
Zahia Hadjoub

Laboratoire des Semi-conducteurs,  
Département de Physique,  
Faculté des Sciences,  
Université Badji-Mokhtar,  
Annaba, BP 12, DZ-23000, Algeria  
E-mail: linda\_achou@yahoo.fr  
E-mail: a\_doghmane@yahoo.fr  
E-mail: yahya\_sayaad@yahoo.com  
E-mail: k\_ammiali@yahoo.fr  
E-mail: lsc\_contact@yahoo.fr  
\*Corresponding author

**Abstract:** Recent interest in investigations of mechanical, elastic, electronic, optical and transport properties of the silicon carbide/silica (SiC/SiO<sub>2</sub>) core/shell nanowires (CSNWs) is due to the importance of their integration into several nanoscale devices used in all modern nanotechnological fields. In this context, the diameter effects,  $51 \text{ nm} \leq D_{\text{wire}} \leq 190 \text{ nm}$ , of individual SiC/SiO<sub>2</sub> coaxial CSNWs on their acoustic parameters have been investigated using a simulation program based on acoustic microscopy technique. Thus, we determined the effects of wire diameters on reflection coefficients, acoustic materials signatures, velocities, critical excitation angles as well as acoustic impedances of longitudinal, transverse and Rayleigh modes. Calculation and quantification of the results led to the determination of different relations describing the polynomial variation of acoustic parameters as a function of size. To enrich this investigation, a comparison with elastic parameters of both bulk pure SiO<sub>2</sub> and SiC were also computed. The importance of the above deduced formulas lies in the direct determination of desired elastic properties of such nanomaterials by just knowing their diameters and vice versa.

**Keywords:** nanowires; SiC/SiO<sub>2</sub>; diameter effects; elastic properties; scanning acoustic microscopy;  $V(z)$ ; reflection coefficient.

**Reference** to this paper should be made as follows: Achou, L., Doghmane, A., Al-Sayad, Y., Ammiali, K. and Hadjoub, Z. (2013) 'Evaluation of diameter effects of individual coaxial SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires on their acoustic parameters', *Int. J. Nanoparticles*, Vol. 6, Nos. 2/3, pp.143–152.

**Biographical notes:** Linda Achou received her Master's degree in Physics and Applications of Semiconductors from Université Badji Mokhtar, Annaba (Algeria) in 2010. Her current research interest is nanostructured materials and elastic properties.

Abdellaziz Doghmane received his MSc and PhD degrees in Physics from Dundee University (Scotland, UK). He joined Annaba University (Algeria) where he was promoted to Full Professor in 1993; he is a Research Director and responsible of post-graduate studies in semiconductors and applications. His early research focused on amorphous silicon and its applications to electronic devices. His large fields of research activities include: non-destructive evaluation, semiconductors, SAW, acoustic microscopy, ultrasonics and nanophysics. He also serves as a scientific expert and counselor in most national scientific committees and agencies; head of international and national research programmes; invited Professor; ex-President of Skikda University and now the Dean of the Faculty of Science at UBMA.

Yahya Al-Sayad received his Master's degree in Physics from Universität Rostock (Germany) in 2009. His current research interest is porosity, thin films and elastic properties.

Kahina Ammiali received her Master's degree in Physics and Applications of Semiconductors from Université Badji Mokhtar, Annaba (Algeria) in 2011. Her current research interest is picoseconds acoustics and thin films.

Zahia Hadjoub received the Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle from Univ. Paul Sabatier/LAAS Toulouse (France) and Doctorat d'Etat from Annaba University (Algeria) in Physics. She is a Professor (1998), Director of Semiconductor Laboratory and Director of the University Press at 'Université Badji Mokhtar, Annaba'. Her current research fields include microelectronics, microacoustics, acoustic microscopy, and semiconductor devices and properties. She is a member of numerous scientific committees, the head of several research projects and an expert as well as a Tutor in TIC teaching with l'Agence Universitaire de la Francophonie.

This paper is a revised and expanded version of a paper entitled 'Evaluation of diameter effects of individual coaxial SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires on their acoustic parameters' presented at 11th International Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (BIAMS 11), Annaba, Algeria, 25–28 June 2012.

---

## 1 Introduction

One dimensional (1D) silicon-based nanomaterials, in their homostructure and heterostructure types, are now at the forefront of materials science at the nanoscale and the most widely studied and used in various fields of science and engineering. As an important nanowires heterostructures type, the SiC/SiO<sub>2</sub> core/shell nanowires (CSNWs) has been a subject of intense research efforts because of their major scientific and technological importance due mainly to their unique mechanical and field emission properties that opened up many fields of applications in functional ceramics, high-temperature semiconductors, electron field-emitting devices and particularly in nanoelectronics. The operation, reliability and high performance of these nanodevices depend on the mechanical and elastic properties of SiC/SiO<sub>2</sub> CSNWs, which are expected to be different from their nanowires of the same composition and their bulk counterparts. Therefore, studies on the mechanical and elastic properties of SiC/SiO<sub>2</sub> CSNWs, which are poorly studied, are of great significance.

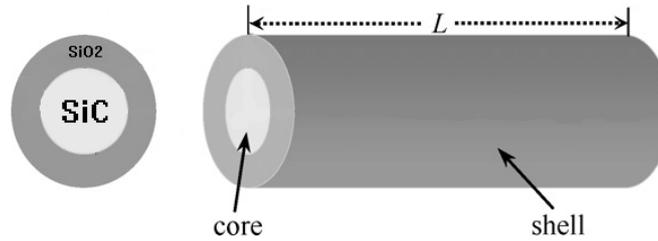
In this paper, we, non-destructively, investigate SiC/SiO<sub>2</sub> composite NWs with variable wire diameters,  $D_{\text{wire}}$ , ( $51 \text{ nm} \leq D_{\text{wire}} \leq 190 \text{ nm}$ ) by scanning acoustic microscopy (SAM) technique (Briggs, 1992, 1995) based on the emission and reflection of surface acoustic waves to determine the effects of low dimensionality on acoustic parameters. We first deduce their mechanical properties such as bulk modulus,  $B$ , Poisson ratio,  $\nu$ , as well as surface acoustic wave, SAW, velocities. Then, we also calculate reflection coefficients and acoustic materials signatures for all SiC/SiO<sub>2</sub> CSNWs materials. Finally, Rayleigh velocity in different nanowires is also reported. An expression relating, size to such acoustic parameters, is proposed.

## 2 Materials and methodology

### 2.1 Material structure

The individual SiC/SiO<sub>2</sub> CSNWs grown along the [111] crystallographic orientations, synthesised by a solid-vapour phase reaction process (Lee et al., 1999; Gole et al., 2000), were considered. Figure 1 shows the schematic view of the composite NWs with circular cross sections. The coaxial SiO<sub>2</sub> and SiC nanowires with diameters ranging from 51 to 190 nm and length to 6.8 to 19  $\mu\text{m}$  are constituted of a cubic structured SiC ( $\beta$ -SiC) core and the amorphous SiO<sub>2</sub> sheathed layer. The core size and the thickness of the sheathed layer are found to vary from wire to wire. For such a coaxially structured nanowire whose core material diameter is  $D_c$  and a sheath material with outer diameter is  $D_s$ .

**Figure 1** Schematic representation of composite SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires



### 2.2 Methodology and computational details

For each considered SiC<sub>core</sub>/SiO<sub>2shell</sub> NWs whose experimental effective Young's modulus,  $E_{\text{eff}}$ , was reported, in situ, via transmission electron microscopy (TEM) technique (Wang et al., 2002) we first determine the values of the effective shear modulus,  $G_{\text{eff}}$ , as follows (Doghmane et al., 2007)

$$E_{\text{eff}} / G_{\text{eff}} = 2.587 \quad (1)$$

The average density can be evaluated from (Wang et al., 2002):

$$E_{\text{eff}} = \rho_{\text{eff}} (8\pi f_0 L^2 / \beta^2 D_s) \quad (2)$$

where  $f_0$  is the fundamental resonance frequency,  $L$  is the length of the wire,  $\beta = 1.875$  and  $D_s$  is the outer wire diameter.

Making use of such results (experimental Young's modulus, relations 1 and 2), we first determine longitudinal,  $V_L$ , and transverse,  $V_T$ , acoustic velocities of SiC/SiO<sub>2</sub> NWs (with  $51 \text{ nm} \leq D_{\text{wire}} \leq 190 \text{ nm}$ ) using the following familiar relations:

$$G_{\text{eff}} = \rho (V_T)^2 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{eff}} &= G_{\text{eff}} \left[ 3(V_L)^2 - 4(V_T)^2 \right] / \left[ (V_L)^2 - (V_T)^2 \right] \\ &= \rho (V_T)^2 \left[ 3(V_L)^2 - 4(V_T)^2 \right] / \left[ (V_L)^2 - (V_T)^2 \right] \end{aligned} \quad (4)$$

It should be noted that, both bulk modulus,  $B_{\text{eff}}$ , and Poisson ratio,  $\nu_{\text{eff}}$ , can be determined from:

$$B_{\text{eff}} = \rho_{\text{eff}} \left[ (V_L)^2 - 3/4(V_T)^2 \right] \quad (5)$$

$$\nu_{\text{eff}} = E / 2 \left[ \rho_{\text{eff}} (V_T)^2 \right] - 1 \quad (6)$$

The deduced velocities were introduced into a simulation program under conventional conditions of a SAM: a lens half-opening angle of 50°, a frequency of 142 MHz and Freon couplant characterised by  $V_{\text{liq}} = 716 \text{ m/s}$  and  $\rho = 1.57 \text{ g/cm}^3$ .

For a given nanowire material, this method consists of

- a Calculating reflection coefficients,  $R(\theta)$ , for every liquid/nanowire combination, where  $R(\theta)$  is a complex function admitting a modulus  $|R|$  and a phase  $\phi$ ; it is calculated by solving the acoustic Fresnel law and can be written in terms of the angles  $\theta$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$  that the incident and ray make with the normal to the surface, where the subscripts  $L$  and  $T$  stand for longitudinal and transverse, respectively (Kushibiki and Chubachi, 1985; Weglein, 1980; Yu, 1995; Doghmane and Hadjoub, 1997; Hadjoub et al., 2007). It depends on the coupling liquids and solid conditions (impedance of coupling liquid  $Z_{\text{liq}}$  and total impedance of solids  $Z_{\text{sol}}$ ).

$$R(\theta) = (Z_{\text{sol}} - Z_{\text{liq}}) / (Z_{\text{sol}} + Z_{\text{liq}}) \quad (7)$$

with:

$$Z_{\text{liq}} = \rho_{\text{liq}} \cdot V_{\text{liq}} / \cos \theta \quad (8)$$

$$Z_{\text{sol}} = Z_L \cos^2 2\theta_L + Z_T \sin^2 2\theta_T \quad (9)$$

- b Determination of acoustic materials signatures, known as  $V(z)$ ; these signatures are the most important quantitative quantity that can be measured experimentally by recording the output voltage,  $V$ , at the piezoelectric transducer when the distance  $z$  between the lens and the sample surface varies or computed via different corresponding physical models. Such acoustic signatures,  $V(z)$ , can be calculated from the relation of Sheppard and Wilson (1981):

$$V(z) = \int R(\theta) P^2(\theta) e^{i2kz \cos \theta} \sin \theta \cos \theta \cdot d\theta \quad (10)$$

where  $\theta$  is the angle between a wave vector ( $k$ ) and the lens axis ( $z$ ),  $P(\theta)$  is the lens pupil function and  $R(\theta)$  is the reflection function of the specimen.

- c Treatment of periodic  $V(z)$  curves by the fast Fourier transform, FFT.
- d Determination of Rayleigh velocity,  $V_R$ , from the principal peaks of the FFT via the following relationship (Kushibiki and Chubachi, 1985):

$$V_R = V_{liq} / \sqrt{1 - (1 - V_{liq} / 2f\Delta z)^2} \quad (11)$$

where  $V_{liq}$  is the velocity in the coupling fluid,  $f$  the operating frequency and  $\Delta z$  is the period between two successive minima (or two successive maxima) in the  $V(z)$  periodic response.

The previous four steps of calculation will be performed for each nanowire diameters, and the results are represented as curves grouped below.

### 3 Results and discussions

#### 3.1 Diameter effects on $R(\theta)$ of SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires

Several individual coaxially structured SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires with various diameters ranging from 51 to 190 nm were investigated. The densities of SiC and SiO<sub>2</sub> were taken from the bulk values ( $\rho_{SiC} = 3.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ;  $\rho_{SiO_2} = 2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ). The calculated acoustic parameters  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $G_{eff}$ ,  $B_{eff}$  and  $v_{eff}$ , of these NWs are regrouped in Table 1, together with some experimentally reported data (Wang et al., 2002).

**Table 1** Elastic properties of SiC/SiO<sub>2</sub> CSNWs used in this investigation as experimentally reported by Wang et al., 2002 and presently calculated data

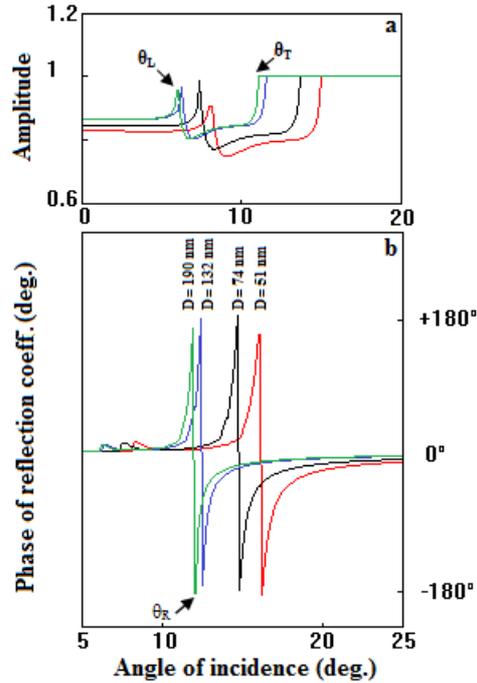
Diameters (nm)		Wang et al. (2002)	Calculated					
$D_{Wire}$	$D_{SiC}$	$E_{eff}$ (GPa)	$\rho_{eff}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$G_{eff}$ (GPa)	$B_{eff}$ (GPa)	$v_{eff}$	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)
51	12.5	46	2280	17.78	37.13	0.29	6165.57	2792.61
74	26	56	2320	21.64	45.21	0.29	5650.30	3054.53
132	48	78	2310	30.15	62.96	0.29	6682.79	3612.75
190	105	81	2220	31.31	65.38	0.29	6946.62	3755.48

The effect of increasing NWs diameters on  $R(\theta)$  from equation (7) is better illustrated in Figure 2 in terms of amplitude (modulus),  $|R(\theta)|$ , and phase curves as a function of incident angles,  $\theta_i$ .

It is clear that, for all diameters, when the incident angle increases, the modulus of  $R(\theta)$  curves exhibit similar behavior and show two fluctuations: the first one corresponds to the excitation longitudinal waves at critical angles,  $\theta_L$  and the second in amplitude corresponds to the excitation transverse waves at critical angles,  $\theta_T$ . Beyond this transverse excitation, the reflection coefficient becomes unity,  $|R| = 1$ , that means that all of the incident energy is reflected. The critical angles ( $\theta_L = 8.34^\circ$ ;  $7.62^\circ$ ;  $6.44^\circ$ ;  $6.19^\circ$  and  $\theta_T = 15.55^\circ$ ;  $14.19^\circ$ ;  $11.97^\circ$ ;  $11.50^\circ$ ) at which occur these fluctuations decrease as the CSNWs diameters ( $D_{wire} = 51, 74, 132$  and  $190$  nm) increase, respectively.

Moreover, all the curves representing the phase show a large fluctuation of  $180^\circ$  phase change that happens at the critical angle,  $\theta_R$ , corresponding to the excitation of Rayleigh modes. As in the amplitude case, these fluctuations ( $\theta_R = 16.11^\circ$ ;  $14.99^\circ$ ;  $12.44^\circ$ ;  $12.00^\circ$ ) decrease as the wire diameters increase from 51 nm to 190 nm.

**Figure 2** Modulus (a) and phase (b) variation of reflection coefficient of SiC/SiO<sub>2</sub> as a function of  $\theta_i$  at different diameters,  $51 \text{ nm} \leq D_{\text{wire}} \leq 190 \text{ nm}$  (see online version for colours)



### 3.2 Diameter effects on $V(z)$ curves of SiC/SiO<sub>2</sub> Nanowires

Using equation (11) and the curves of Figure 2, we deduced the acoustic signatures that are illustrated in Figure 3(a). All the curves exhibit a series of regular periodical oscillations. However, a close look shows that as the diameters increase we notice a change in  $V(z)$  amplitudes as well as in periods. Such behavior is the result of changes previously noticed in the curves of the modulus and phase of reflectance functions in Figure 2. It can also be seen that there are strong oscillations, where a series of periodic maxima and minima occurs, characterised by a period  $\Delta z$ . These oscillations are due to the interference between two acoustical components detected by the transducer. The patterns vary with the material, as do the depths of the minima and the relative magnitude of the maxima.

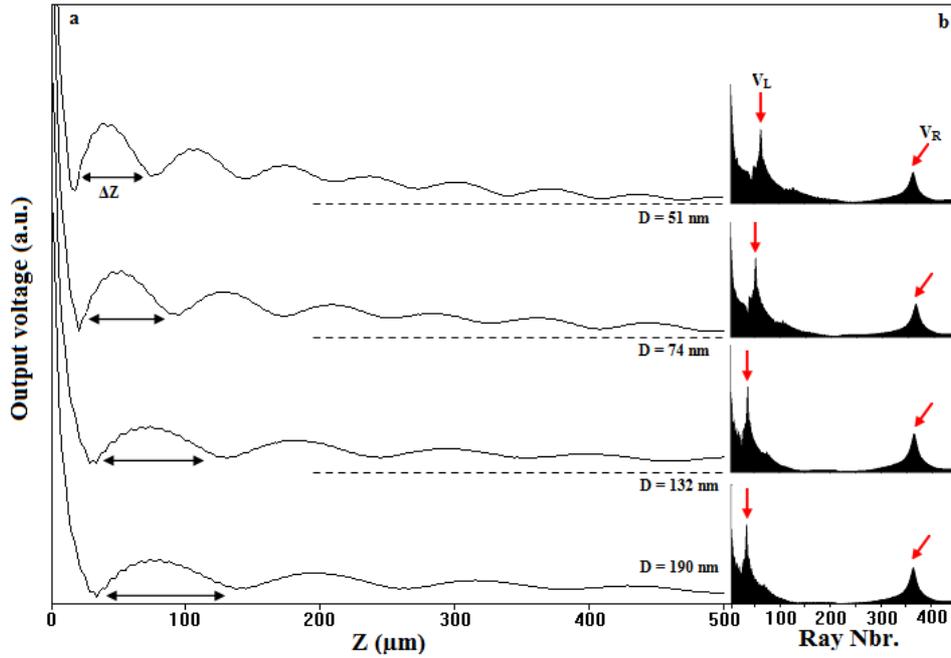
The spectral analysis of these periodic  $V(z)$  curves is carried out via fast Fourier transform, FFT, treatment. The periods  $\Delta z$  are closely related to the surface acoustic wave velocities of the studied material (Kushibiki and Chubachi, 1985; Briggs, 1995; Doghmane and Hadjoub, 1997). Hence, each principal ray corresponds to the velocity of a given mode; this is better illustrated by FFT spectra displayed in Figure 3(b) where the

positions of  $V_L$  and  $V_R$  are indicated by arrows. It is clear that as wire diameters increase the principal peaks change their positions; this is quantified below.

### 3.3 Quantification of acoustic parameters for different SiC/SiO<sub>2</sub> diameters

To enrich this investigation, it would be useful to quantify the influence of wire diameters on elastic constants and acoustic parameters for each SiC/SiO<sub>2</sub> CSNWs. Therefore, we evaluate, plot and fit the results of Young's modulus,  $E$ , shear modulus,  $G$ , bulk modulus,  $B$ , velocities,  $V$ , and acoustic impedances,  $Z$ , at different diameters. Hence, we show in Figure 4 the effects of wire diameters of SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires, NW, on Young's modulus,  $E$ , ( $\square\square\square$ ) adapted from Wang et al. (2002) as well as our calculations of bulk modulus,  $B$ , ( $\circ\circ\circ$ ) and shear modulus,  $G$ , ( $\Delta\Delta\Delta$ ); the solid curves (—) represent the lines of best fit whereas the horizontal dashed lines (- - -) indicate the values of the corresponding bulk elastic constants ( $E, B, G$ )<sub>bulk</sub> of amorphous SiO<sub>2</sub>.

**Figure 3** Acoustic materials signatures (a) and their FFT spectra (b) at different diameters of SiC/SiO<sub>2</sub> (see online version for colours)



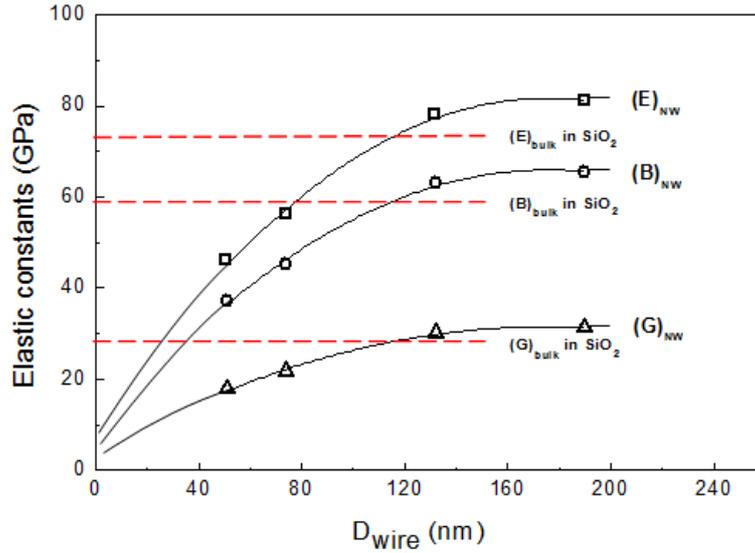
From Figure 4, it is clear that, the general tendency is for an increase in  $E$ ,  $G$  and  $B$  as  $D_{\text{wire}}$  increases. However, such increase is slowed down for diameters values greater than 120 nm. Using a simple fitting, it is possible to find polynomial dependence (black solid curve) of the second order of the form:

$$E = -0.002D^2 + 0.83D + 9.19 \quad (12)$$

$$B = -0.001D^2 + 0.67D + 7.42 \quad (13)$$

$$G = -9.07D^2 + 0.32D + 3.55 \quad (14)$$

**Figure 4** Effects of wire diameters of SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires on Young's modulus,  $E$ , ( $\square\square\square$ ) adapted from Wang et al. 2002 and our calculation of bulk modulus,  $B$ , ( $\circ\circ\circ$ ) and shear modulus,  $G$ , ( $\Delta\Delta\Delta$ ) (see online version for colours)



This similar parabolic behaviour, for these elastic moduli, indicates that the same elasticity mechanism of the atomic structure is responsible for such dependences. Therefore, such dependences can be expressed in a general form:

$$(E, G, B) = \alpha D^2 + \beta D + C \quad (15)$$

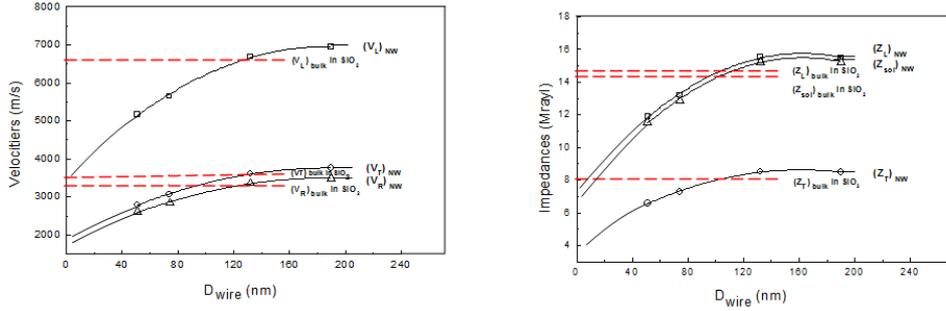
where  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $C$  are characteristic coefficients for each elastic constant; discrepancies in the values  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $C$  are due to differences in the physical meanings and definitions of  $E$ ,  $B$  and  $G$  on one side and to their bulk values on the other hand.

To enhance this investigation, we compare these results with elastic properties of bulk amorphous SiO<sub>2</sub> (shield) and crystalline SiC (core of nanowires). The onset of curve quasi-saturations (solid line in Fig. 4) occur at  $D_{\text{wire}} \approx 120$  nm which corresponds to the values of  $E$ ,  $B$  and  $G$  of bulk SiO<sub>2</sub> (dashed line). It can be concluded that SiO<sub>2</sub>/SiC nanowires are more likely to behave mechanically as bulk SiO<sub>2</sub> for  $D_{\text{wire}} > 120$  nm rather than bulk SiC whose  $E = 466$  GPa,  $G = 180.13$  GPa and  $B = 376.12$  GPa.

To generalise these results, we also investigated several other acoustic parameters: velocities ( $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ) and acoustic impedances ( $Z_L$ ,  $Z_T$  and  $Z_{\text{sol}}$ ) of SiC/SiO<sub>2</sub> CSNWs. Let us recall that the acoustic impedance, defined as minus the ratio of traction to particle displacement velocity, is equal to the product of the density of a medium and the velocity of a given wave propagating into it (Briggs, 1992); the unit of impedance is the rayl, where 1 rayl = 1 kgm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>. The obtained results are plotted in Figure 5 that illustrates the effects of wire diameters of SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires on velocities [Figure 5(a): (longitudinal,  $V_L$ , ( $\square\square\square$ ), transverse,  $V_T$ , ( $\circ\circ\circ$ ) and Rayleigh,  $V_R$ , ( $\Delta\Delta\Delta$ )] and acoustic impedances

[Figure 5(b): (longitudinal,  $Z_L$ , (□□□), transverse,  $Z_T$ , (○○○) and total impedance of solids,  $Z_{sol}$ , (△△△)].

**Figure 5** Effects of wire diameters of SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires on (a) wave velocities and (b) acoustic impedances (see online version for colours)



These results put into evidence once more the behavior observed in Figure 4:

- 1 the changes in SiC/SiO<sub>2</sub> NWs diameters led to an increase in velocities and impedances up to  $\approx 120$  nm
- 2 this initial increase is followed by a quasi saturation
- 3 the thick nanowire,  $D_{wire} > 120$  nm, behaves as bulk SiO<sub>2</sub> rather than bulk SiC which is as a rapid material ( $V_L = 13877.7$  m/s,  $V_T = 7502.73$  m/s,  $V_R = 6978.20$  m/s et  $Z_L = 44.46$  Mrayl,  $Z_T = 24.11$  Mrayl and  $Z_{sol} = 44.28$  Mrayl).

**Table 2** Characteristic constant values in the relationship  $A = \alpha D^2 + \beta D + C$  for all acoustic parameters where A represent (E, G, B,  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ,  $Z_L$ ,  $Z_T$  and  $Z_{sol}$ )

Const.	Elastic const. (GPa)			Velocities (m/s)		
	E	G	B	$V_L$	$V_T$	$V_R$
$\alpha$	-0.002	-9.07	-0.001	-0.097	-0.052	-0.05
$\beta$	0.83	0.32	0.67	36.64	19.80	18.42
C	9.19	3.55	7.42	3522.4	1904.5	1771.3
Const.	Critical angles (°)			Impedances (Mrayl)		
	$\theta_L$	$\theta_T$	$\theta_R$	$Z_L$	$Z_T$	$Z_{sol}$
$\alpha$	1.38	2.60	2.57	-3.17	-1.70	-3.23
$\beta$	-0.048	-0.09	-0.09	0.10	0.054	0.10
C	10.5	19.6	20.3	7.4	4.2	6.98

Therefore, we conclude that the effects of NW diameters on all acoustic parameters A (E, G, B,  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ,  $Z_L$ ,  $Z_T$  and  $Z_{sol}$ ) can be expressed by a similar polynomial dependence of the form:

$$A = \alpha D^2 + \beta D + C \quad (16)$$

where  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $C$  are characteristic constants describing the variation of a given parameter; such constants are summarised in Table 2.

An important point that can be deduced from Figures 4 and 5 as well as equation (16) and Table 2 is the possibility of determining the critical diameter at which bulk SiO<sub>2</sub> are reached; graphically, it is situated at the crossing point of dashed and solid lines.

#### 4 Conclusions

In this work, we studied the influence of wire diameter on the acoustic parameters of core/shell SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires. It was found that, the nanosize plays a considerable role and the elastic properties are found to be strongly depended on wire diameters. The importance of this investigation lies in the direct determination, for a given nanowire of known diameter, of the exact desired acoustic parameter ( $E$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $V_L$ ,  $V_T$ ,  $V_R$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_R$ ,  $Z_L$ ,  $Z_T$  and  $Z_{sol}$ ) by the application of semi-empirical relation equation (16) and the values of the corresponding constants in Table 2. Moreover, if any of these parameters is determined experimentally, it would then be possible to deduce the exact size (diameter) of the investigated material. Moreover, it was put into evidence the SiC/SiO<sub>2</sub> nanowires show a mechanical behaviour similar to bulk SiO<sub>2</sub> rather than that of SiC for higher NW diameters.

#### References

- Briggs, A. (1992) *Acoustic Microscopy*, Clarendon Press, Oxford.
- Briggs, A. (1995) *Advances in Acoustic Microscopy*, Plenum Press, New York.
- Doghmane, A. and Hadjoub, Z. (1997) 'Theoretical and experimental investigations of acoustic materials signatures via variable-illumination lens-stop system', *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 20, pp.2777–2782.
- Doghmane, M., Hadjoub, F., Doghmane, A. and Hadjoub, Z. (2007) 'Approaches for evaluating Young's and Shear moduli in terms of a single SAW velocity via the SAM technique', *Mater. Lett.*, Vol. 61, No. 3, pp.813–816.
- Gole, J.L., Stout, J.D., Rauch, W.L. and Wang, Z.L. (2000) 'Direct synthesis of silicon nanowires, silica nanospheres and wire-like nanosphere agglomerates', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 17, pp.2346–2348.
- Hadjoub, Z., Beldi, I. and Doghmane, A. (2007) 'Origin and quantification of anomalous behaviour in velocity dispersion curves of stiffening layer/substrate configuration', *C. R. Physique*, Vol. 8, Nos. 7–8, pp.948–954.
- Kushibiki, J. and Chubachi, N. (1985) 'Material characterization by line-focus-beam acoustic microscopy', *IEEE Sonics Ultrason.*, Vol. SU-32, No. 2, pp.189–212.
- Lee, S.T., Zhang, Y.F., Wang, N., Tang, Y.H., Bello, I., Lee, C.S. and Chung, Y.W. (1999) 'Semiconductor nanowires from oxides', *J. Mat. Res.*, Vol. 14, No. 12, pp.4503–4507.
- Sheppard, C.G.R. and Wilson, T. (1981) 'Effects of high angle of convergence of  $V(z)$  in the scanning acoustic microscopy', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 38, No. 11, pp.858–859.
- Wang, Z.L., Dai, Z.R., Gao, R. and Gole, J.L. (2002) 'Measuring the Young's modulus of solid nanowires by in situ TEM', *J. Electron Microscopy*, Vol. 51, No. 1, pp.S79–S85.
- Weglein, R.D. (1980) 'Acoustic microscopy applied to SAW dispersion and film thickness measurement', *IEEE Sonics Ultrason.*, Vol. SU-27, No. 2, pp.82–86.
- Yu, Z. and Boseck, S. (1995) 'Scanning acoustic microscopy and its applications to material characterization', *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 67, No. 4, pp.863–891.

# Determination of an analytical relation for binding energy dependence on small size silicon nanoclusters ( $n_{Si} \leq 10$ at.)

ABDELLAZIZ DOGHMANE, LINDA ACHOU\*, ZAHIA HADJOUR

*Laboratoire des Semi-conducteurs, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji-Mokhtar, Annaba, BP 12, DZ-23000, Algeria*

As there is no a universal theoretical method nor an accepted single model to predict the relation between size,  $n_{Si}$ , and interatomic binding energy,  $E_b$ , in Si nanoclusters, we developed an original approach combining the most used computational methods to deduce a unique relation for small Si nanoclusters ( $n_{Si} \leq 10$  atoms). We first determine the mean relation for each category, then for all of them. It is found that the mean analytical  $E_b$ - $n_{Si}$  relation takes the form,  $E_b = C + \alpha \exp(-n_{Si}/\beta)$  where  $C$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  are constants deduced for each method. Then, a unique relation for all theoretical methods was found to be  $(E_b)_{Si} = 3.73 - 6.29 \exp(-n_{Si}/2.03)$ . Finally, the validity of this expression is tested. We show that this formula is applicable to all methods for any number of Si atoms. Knowing the size of the aggregates, one can deduce the binding energy and vice-versa.

(Received January 09, 2016; accepted August 3, 2016)

**Keywords:** Cluster science, Nanosilicon, Binding energy, Size effects, Computational methods, Analytical relation

## 1. Introduction

Among many categories of low-dimensional systems, acting as building blocks for modern nanodevices, silicon atomic clusters (Si ACs) with different sizes, shapes and compositions are the most appropriate [1-5]. They exhibit a rich variety of properties, which lie between those of individual atoms and the properties of condensed matter, therefore they differ from their microscopic and macroscopic counterparts [6, 7]. The analysis of the binding energy of isolated  $Si_n$  clusters is of great interest for many reasons. First, the binding energy is the key material property reflecting the cluster's stability. Second, it is one of the intrinsic parameters of each material: in macroscopic systems, it is constant (4.63 eV) [8], but at the nanometer scale  $E_b$  depends on the size. Finally, the determination of the binding energy leads to a better understanding of other materials characteristics such as the thermodynamical and mechanical properties. However, there is a great lack of experimental data at the nanoscale regime because of the difficulty to obtain them [9]. Consequently, there is a strong need for simple theoretical equations to determine nano-parameters in order to overcome and remediate such difficulties.

In this context, we present an original approach for evaluating the binding energy in terms of a size for small Si clusters composed of up to 10 atoms. The study is based on the most widely used computational methods: (i) non-empirical model solving the Schrodinger equation [10], (ii)

semi-empirical, and (iii) empirical calculating methods. First, we deduce, for every case, a mean analytical  $E_b$ - $n_{Si}$  relation, then we determine a unique expression for all theoretical methods. Finally, we test the validity of the obtained expression by comparing with the experimental data.

## 2. Materials and methodology

### 2.1 Structural properties of the clusters

The characteristics of  $Si_n$  ACs are radically different from those of the same material in its bulk form. They show, in general, several differences which are: (i) high proportion of atoms at the surface, (ii) absence of the tetrahedral coordination, and (iii) deviation of the Si-Si interatomic distance out of 2.35 Å. These new characteristics lead to interesting properties which are different than those of the bulk of a silicon solid [11].

### 2.2 Computational approach

Despite the great number of proposed non-empirical, semi-empirical, and empirical computational methods, there is neither a unique theoretical method nor a single model to predict the relation between size and interatomic binding energy in Si nanoclusters. That's why the combination of all of them would be a good approach to

reach this goal. The procedure consists of the following steps:

(i) Data choice: Survey, select, and exploit the binding energy data calculated by the frequently used theoretical methods reported in the literature;

(ii) Quantification of size effects on  $E_b$ : Plot the data as a function of  $n_{Si}$  (with  $n_{Si} \leq 10$  at.) and then determine an analytical relation  $E_b = f(n_{Si})$ ;

(iii) Generalization of  $E_b = f(n_{Si})$ : Such relations are generalized for each calculating method (non-empirical, semi-empirical, and empirical);

(iv) Validity of the  $E_b$  expression: Test the validity of the obtained relation by comparing it to experimental data.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Quantification of size effects on binding energy using non-empirical methods

##### 3.1.1 Hartree-Fock (HF) and Post-HF methods

To investigate quantitatively  $Si_n$  energetic stabilities and their dependence on various post-HF methods, we concentrate on low dimension clusters ( $n_{Si} \leq 10$  at.) where the size effects are very important. The obtained results are shown in Fig. 1, where the binding energy per atom ( $E_b/at.$ ) is presented as a function of the number of atoms ( $n_{Si}$ ).

Post-HF calculations are classified by the following levels of theory: (i) The MP4/6-31G\*[1], MP2/6-31G(d) [2], MP2/aug-cc-pVTZ [12] methods using a Møller-Plesset formulation for the correlation energy and a valence double-zeta sp plus a set of d-type polarization functions, a standard split valence with polarization functions, an augmented correlation consistent polar valence triple zeta for the basis sets, respectively, (ii) The coupled-cluster single and double substitutions (including triple excitations) (CCSD (T)/6-31G(d)) model [4, 13].

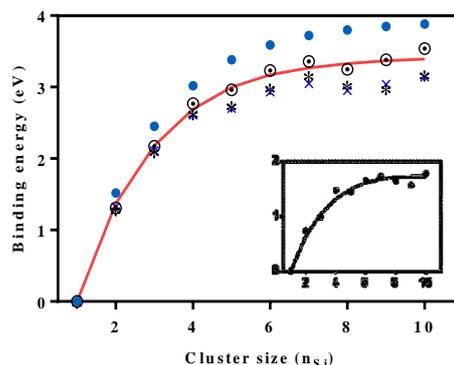


Fig. 1. Binding energy vs. cluster size for small  $Si_n$  calculated with Post-HF methods: \*: MP4/6-31G\*[1],  $\circ$ : MP2/6-31G(d) [2],  $\bullet$ : MP2/aug-cc-pVTZ [12], and  $\times$ : CCSD (T)/6-31G(d) [4, 13]. The Continuous line: — represents the best mean approximation fit. Inset shows  $E_b$  vs.  $n_{Si}$  calculated by HF/6-31G\* [1].

It can clearly be seen that the general trend of the  $E_b$ - $n_{Si}$  curves obtained by Post-HF techniques is characterized by a rapid initial increase ( $n_{Si} \leq 5$ ) followed by a tendency towards saturation for higher atom numbers. Such a behavior can be expressed by an exponential dependence obtained via curve fitting:

$$E_b = C + \alpha \exp(-n_{Si}/\beta) \quad (1)$$

where  $C$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  are characteristic constants deduced for each method. The values of these constants (and their calculated standard errors, SE) are regrouped in Table 1. From their mean values one can deduce a mean relation describing the dependence of  $E_b$  on  $n_{Si}$ :

$$(E_b)_{\text{Post-HF}} = 3.42 - 5.80 \exp(-n_{Si}/1.90) \quad (2)$$

To test the validity of this mean approximation, we superimpose the calculated curve (Eq. 2), plotted as solid line, on the plotted data of the four methods in Fig. 1. The agreement is quite good as evidenced by the standard errors which are very close to zero.

Table 1. Deduced values of  $C$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  for  $Si_n$  clusters calculated using post-HF methods. Numbers in ( ) represent the SE.

Post-HF	MP2	MP2	MP4	CCSD(T)	Mean values
Basis sets (BS)	aug-cc-pVTZ	6-31G (d)	6-31G*	6-31G(d)	
C	3,93 (0.0019)	3.49 (0.0492)	3.15 (0.0489)	3.09 (0.0356)	<b>3.42 (0.0139)</b>
$\alpha$	-6,41 (0.0076)	-5.74 (0.2017)	-5.56 (0.2653)	-5.49 (0.2004)	<b>-5.80 (0.0065)</b>
$\beta$	2,04 (0.0039)	2.03 (0.1145)	1.78 (0.1200)	1.75 (0.0889)	<b>1.90 (0.0033)</b>

It is worth noting that the HF/6-31G\* (in the inset of Fig. 1), considered as the basic ab initio methods, has the same exponential behavior as that presented by advanced HF methods.

##### 3.1.2 Density functional theory (DFT) methods

The influence of cluster size on binding energy calculated via several DFT methods is plotted in Fig. 2 (a-c) for:

(i) Local density approximation (LDA) with Ceperley and Alder (C-A) [2], full-potential (FP) [3], Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [4, 14], Perdew-Wang and Vosko-Wilk-Nusair (PW-VWN) [15], Post Local-Spin-Density (PLSD)

[16], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17] methods using plane-wave (PW) [2], linear muffin-tin orbital (LMTO) [3], Even-Tempered which consists of 8s6p3d1f and is of quadruple z quality and with three polarization functions (ET-QZ3p) [4], Double Numerical Polarized (DNP) [14], triple zeta plus polarization (TZP) [15], PW [16], 6s5p3d [17] basis sets, respectively.

(ii) Generalized Gradient Approximation (GGA) with Becke and Lee-Yang-Parr (BLYP) [4], Perdew-Wang-Becke 88 (PWB) [14], Perdew-Wang 91 (PW91) [18, 19, 20], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21], revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) [22] methods using ET-QZ3p [4], DNP [14, 18], 6-311++G(2d) [19], double numerical basis including d-polarization functions (DND) [20, 22], Projector-Augmented-Wave (PAW) [21] basis sets and/or pseudopotentials.

(iii) Hybrid methods with Becke's three-parameter and Lee-Yang-Parr (B3LYP) method [4, 19, 23-25] using 6-311G\* [4], 6-311++G(2d) [19], Los Alamos National Laboratory 2 double zeta (LanL2DZ) [23], 6-31G(d) [24], 6-311+G(d) [25] basis sets and Becke's three-parameter Perdew-Wang (B3PW91) method with LanL2DZ [26] basis set.

In Fig. 2 (a-c) we can observe that all the curves show a similar behavior to the one observed for HF and Post-HF

methods. Thus, the  $E_b$  dependence on  $n_{Si}$  could also be expressed by an exponential relation. In the Table 2, are included the mean values of constants from which the following quantified  $E_b = f(n_{Si})$  relations are determined:

$$(E_b)_{LDA} = 4.17 - 7.59 \exp(-n_{Si}/1.66) \quad (3)$$

$$(E_b)_{GGA} = 3.56 - 6.60 \exp(-n_{Si}/1.61) \quad (4)$$

$$(E_b)_{Hybr.} = 3.41 - 7.08 \exp(-n_{Si}/1.42) \quad (5)$$

We notice that these mean approximations which are plotted as solid lines in Fig. 2 (a-c), are in good agreement with all DFT variants.

In order to obtain a general relation of DFT methods, we plot in Fig. 2d the curves deduced from equations (3), (4), and (5). The mean values of  $C$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  were found to be:  $C_{mean} = 3.71$  (SE = 0.0021),  $\alpha_{mean} = -7.09$  (SE = 0.0149) and  $\beta_{mean} = 1.56$  (SE = 0.0043) leading to the following relation, plotted in Fig. 2d as a continuous curve:

$$(E_b)_{DFT} = 3.71 - 7.09 \exp(-n_{Si}/1.56) \quad (6)$$

A standard error  $\leq 0.01$  means we are very close to our targeted approximation, which is good.

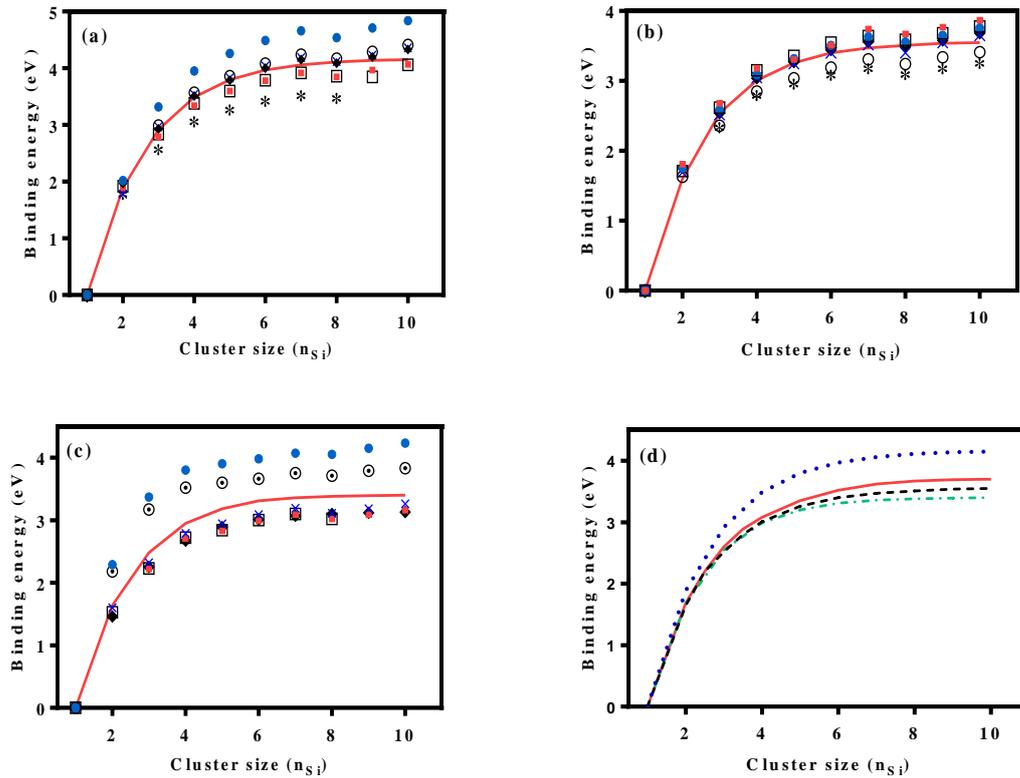


Fig. 2. Binding energy vs. cluster size for small  $Si_n$  calculated with DFT methods: (a) LDA: ■: CA/PW [2], ●: FP/LMTO [3], ○: VWN/ET-QZ3p [4], ◆: VWN/DNP [14], \*: PW-VWN/TZP [15], □: PLSD/PW [16], ×: PBE/6s5p3d [17], (b) GGA: \*: BLYP/ET-QZ3p [4], ◆: PWB/DNP [14], □: PW91/DNP [18], ●: PW91/6-311++G(2d) [19], ×: PW91/DND [20], ■: PBE/PAW [21], ○: RPBE/DND [22], (c) hybrids: ■: B3LYP/6-311 G\* [4], ×: B3LYP/6-311++G(2d) [19], ○: B3LYP/LanL2DZ [23], ◆: B3LYP/6-31 G(d) [24], □: B3LYP/6-311+G(d) [25], ●: B3PW91/LanL2DZ [26], and (d) Comparative study of DFT methods: .....: LDA (Eq. 3), - - -: GGA (Eq. 4) and - · - ·: hybrids (Eq. 5). The continuous lines: — represent the best mean approximations fit and indicate the analytical predictions of Eqs. (3-6).

Table 2. Deduced values of  $C$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  for  $Si_n$  calculated using LDA, GGA, and hybrid methods. Numbers in ( ) represent the SE.

LDA	FP	VWN	VWN	PBE	C-A	PLSD	PW-VWN	Mean values
BS	LMTO	ET-QZ3p	DNP	6s5p3d	PW	PW	TZP	
C	4.77 (0.0433)	4.34 (0.0355)	4.24 (0.0353)	4.30 (0.0367)	3.99 (0.0319)	3.96 (0.0342)	3.56 (0.0284)	<b>4.17</b> <b>(0.0013)</b>
$\alpha$	-8.52 (0.2487)	-7.68 (0.1928)	-7.60 (0.2104)	-7.61 (0.2015)	-7.27 (0.2021)	-7.46 (0.2430)	-6.99 (0.1752)	<b>-7.59</b> <b>(0.0079)</b>
$\beta$	1.73 (0.0699)	1.75 (0.0671)	1.70 (0.0640)	1.77 (0.0659)	1.65 (0.0608)	1.57 (0.0643)	1.47 (0.040)	<b>1.66</b> <b>(0.0023)</b>
GGA	PBE	PW91	PW91	PW91	PWB	RPBE	BLYP	Mean values
BS	PAW	DNP	6-311++G (2d)	DND	DNP	DND	ET-QZ3p	
C	3.77 (0.0465)	3.72 (0.0242)	3.69 (0.0294)	3.57 (0.0338)	3.61 (0.0306)	3.35 (0.0272)	3.23 (0.0242)	<b>3.56</b> <b>(0.0022)</b>
$\alpha$	-6.86 (0.2951)	-6.84 (0.1562)	-6.75 (0.1893)	-6.66 (0.2280)	-6.68 (0.2048)	-6.23 (0.1840)	-6.27 (0.1841)	<b>-6.61</b> <b>(0.0147)</b>
$\beta$	1.65 (0.0940)	1.64 (0.0492)	1.64 (0.0605)	1.60 (0.0710)	1.61 (0.0639)	1.60 (0.0610)	1.51 (0.0608)	<b>1.61</b> <b>(0.0046)</b>
Hybrid	B3PW91	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	Mean values
BS	LanL2DZ	LanL2DZ	6-311++G (2d)	6-311 G*	6-31 G (d)	6-311+ G(d)		
C	4.12 (0.0299)	3.76 (0.0219)	3.21 (0.0238)	3.12 (0.0261)	3.14 (0.0019)	3.10 (0.0343)		<b>3.41</b> <b>(0.0046)</b>
$\alpha$	-9.39 (0.3588)	-9.13 (0.3090)	-6.20 (0.1814)	-5.87 (0.1778)	-5.90 (0.0130)	-6.00 (0.2012)		<b>-7.08</b> <b>(0.0375)</b>
$\beta$	1.21 (0.0482)	1.13 (0.0375)	1.51 (0.0544)	1.58 (0.0681)	1.59 (0.0045)	1.51 (0.0683)		<b>1.42</b> <b>(0.0096)</b>

### 3.1.3. Non-empirical methods generalization

In order to generalize the relations obtained above, and then describe the non-empirical methods by only one equation, we plot in Fig. 3, the size effects on  $(E_b)_{\text{Post-HF}}$ ,  $(E_b)_{\text{DFT}}$ , and  $(E_b)_{\text{DMC}}$  with  $(E_b)_{\text{DMC}} = 3.47 - 6.21 \exp(-n_{Si}/1.71)$  for Diffusion Monte Carlo method. Following the above calculation procedure, we get the following general relation, represented by the continuous line, in the case of ab initio category:

$$(E_b)_{\text{non-empir.}} = 3.53 - 6.37 \exp(-n_{Si}/1.72) \quad (7)$$

The standard errors on  $C$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  are 0.0023, 0.0131, and 0.0050, respectively. Therefore, we can conclude that these values are known with a reasonably good precision.

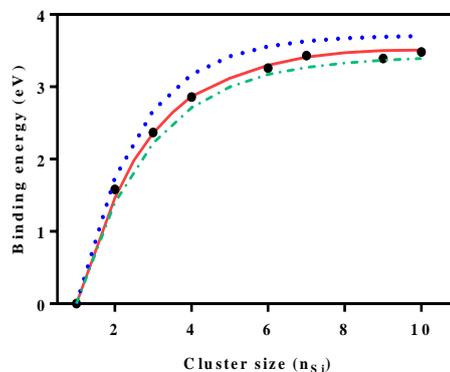


Fig. 3. Comparative study of non empirical methods: - - : Post-HF (Eq. 2), .....: DFT (Eq. 6) and ●: DMC [5] applied to small  $Si_n$ . The continuous line: — indicates the non-empirical theoretical prediction (Eq. 7).

### 3.2 Quantification of size effects on binding energy using semi-empirical and empirical methods

To enhance the present work and validate the above results that were obtained from non empirical methods (Eq. 7), we consider other classes of methods namely: (i) semi-empirical (Functional based density TB (DFTB) [17], TB [27], Nonorthogonal TB [28], Nonconventional TB (NTB) [29], Austin Model 1 (AM1) [30]) and (ii) empirical potential energy function of Li, Johnston and Murrell (LJM) [31]. Fig. 4 (a and b) regroups some reported data of the binding energy's variation.

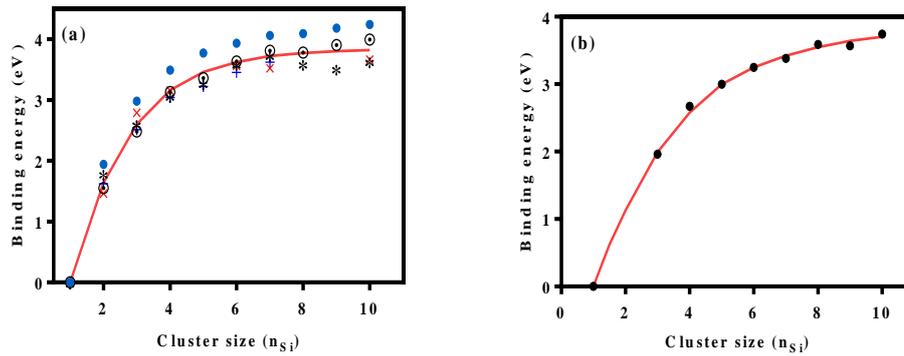


Fig. 4. Binding energy vs. cluster size for small  $Si_n$  calculated with: (a) semi-empirical methods: ●: DF-TB [17], \*: TB [27], ○: Nonorthogonal TB [28], +: NTB [29], ×: AM1 [30] and (b) LJM potential [31]. The continuous line: — represents the best fit.

The deduced mean relations for both semi-empirical (Table 3) and empirical methods are:

$$(E_b)_{\text{semi-empir.}} = 3.84 - 6.90 \exp(-n_{Si}/1.73) \quad (8)$$

$$(E_b)_{\text{empir.}} = (E_b)_{\text{LJM}} = 3.82 - 5.60 \exp(-n_{Si}/2.63) \quad (9)$$

Table 3. Deduced values of  $C$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  for  $Si_n$  calculated using semi-empirical methods. Numbers in ( ) represent the SE.

Semi-empir.	DF-TB	Nonorthogonal TB	TB	NTB	AM1	Mean values
$C$	4.18 (0.0251)	3.98 (0.0328)	3.66 (0.0499)	3.68 (0.0550)	3.69 (0.1083)	<b>3.84 (0.0025)</b>
$\alpha$	-7.64 (0.1597)	-6.50 (0.1330)	-6.88 (0.3499)	-6.49 (0.1813)	-6.99 (0.5588)	<b>-6.90 (0.0140)</b>
$\beta$	1.65 (0.0455)	2.04 (0.0674)	1.57 (0.1015)	1.76 (0.0871)	1.61 (0.1781)	<b>1.73 (0.0050)</b>

### 3.3 Determination and validation of a unique $E_b$ - $n_{Si}$ relation

The unique relation for all non-empirical, semi-empirical, and empirical categories can be expressed by the mean values of the characteristic constants deduced above from their energy-size equations, as follows:

$$(E_b)_{Si} = 3.73 - 6.29 \exp(-n_{Si}/2.03) \quad (10)$$

$E_b$ - $n_{Si}$  for Eq. (10) as well as dependencies for non-empirical, semi-empirical, and empirical categories from relations (7-9) are plotted in Fig. 5 (a). The agreement is quite good and the errors of 0.0092, 0.0349, and 0.0203 are too low, confirming the validity and the acceptability of this approach.

To validate the proposed model (Eq. 10), we plot in Fig. 5 (b) the analytical prediction and the available experimental data in the literature [32]. An excellent theory-experiment agreement is clearly observed.

To estimate the precision of the present theoretical approach (Eq. 10), we calculate discrepancies in (%) relative to binding energy values obtained from experimental method [17] using infrared and Raman spectroscopy, i.e.  $\Delta E_b = |E_{b(\text{exp})} - E_{b(\text{theo})}| / E_{b(\text{exp})}$ . The results are very encouraging, as evidenced by the low relative discrepancies (generally  $\leq 5\%$ ).

The best obtained uncertainties are:  $\Delta E_b = 0.87\%$  (for  $n_{Si} = 6$ ),  $\Delta E_b = 1.54\%$  (for  $n_{Si} = 5$ ),  $\Delta E_b = 1.94\%$  (for  $n_{Si} = 7$ ) and  $\Delta E_b = 1.98\%$  (for  $n_{Si} = 8$ ).

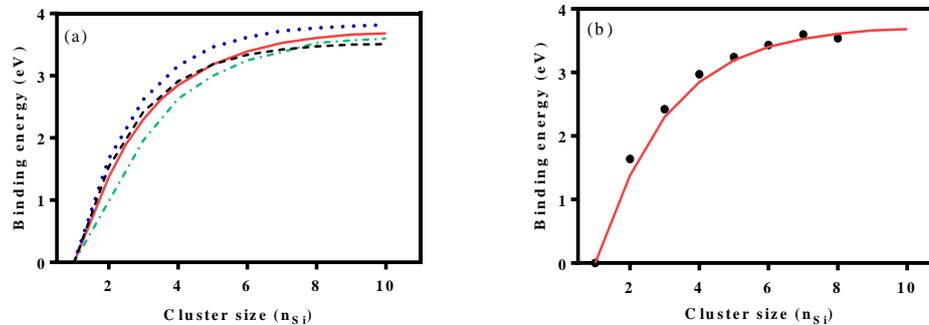


Fig. 5. (a) Plot of deduced relations for all categories: ---: non-empirical (Eq. 7), .....: semi-empirical (Eq. 8), -.-.-: empirical (Eq. 9). The continuous line: — represents the determined unique relation (Eq. 10); (b) Validation of the proposed model (Eq. 10): — with ●: experimental results [32].

The advantage of the present equation lies in the possibility of evaluating the binding energy based on the cluster size. This would be useful for experimental synthesis and technological applications by designing such  $Si_n$  with desired  $E_b$  to achieve the adequate cohesion which is highly required for materials stability, good operation, and high performance of nanoscale devices.

#### 4. Conclusion

The binding energy dependence on the size of small Si nanoclusters has been investigated. The main results are summarized below:

(i) All the curves show an initial sharp increase ( $n_{Si} \leq 5$  at.) followed by a transition region ( $5 \leq n_{Si} \leq 10$ ) that saturates for relatively higher atom number ( $n_{Si} > 10$  at.).

(ii) The quantification of the initial increasing regions ( $n_{Si} \leq 10$  at.) led to an exponential behavior of the form  $E_b = C + \alpha \exp(-n_{Si}/\beta)$  where  $C$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  are characteristic coefficients deduced for each computational method.

(iii) We have shown that the  $E_b$ - $n_{Si}$  dependencies are described by a unique relation of the form:  $E_b(n_{Si}) = 3.73 - 6.29 \exp(-n_{Si}/2.03)$ .

(iv) This relation has been found to be in good agreement with experimental data.

#### References

- [1] K. Raghavachari, C.M. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **89**, 2219 (1988).
- [2] C. Majumder, S. K. Kulshreshtha, *Phys. Rev. B* **69**, 115432-1 (2004).
- [3] B. X. Li, P. L. Cao, S. C. Zhan, *Phys. Lett. A* **316**, 252 (2003).
- [4] C. Pouchan, D. Bégue, D. Y. Zhang, *J. Chem. Phys.* **121**, 4628 (2004).
- [5] J. C. Grossman, L. Mitás, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1323 (1995).
- [6] P. Jena, A. W. Castleman, Jr., *Nanoclusters: A Bridge Across Disciplines*, ed. By P. Jena, A. W. Castleman, (Elsevier, Amsterdam, 2010).
- [7] B. Bhushan, D. Luo, S. R. Schricker, W. Sigmund, S. Zauscher, *Handbook of Nanomaterials Properties* (Springer, Berlin Heidelberg, 2014).
- [8] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. (Dunod, Paris, 2007).
- [9] H. Toffoli, S. Erkoç, D. Toffoli, "Modeling of Nanostructures", in *Computational Chemistry*, ed. By J. Leszczynski, (Springer, New York, 2012).
- [10] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 489 (1926); E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 361 (1926).
- [11] R. Q. Zhang, in *Growth Mechanisms and Novel Properties of Silicon Nanostructures from Quantum-Mechanical Calculations*, ed. By R. Q. Zhang (Springer, Berlin Heidelberg, 2014).
- [12] S. Nigam, C. Majumder, S. K. Kulshreshtha, *J. Chem. Phys.* **125**, 074303 (2006).
- [13] X. Zhu, X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **118**, 3558 (2003).
- [14] B. Liu, Z. Y. Lu, B. Pan, C. Z. Wang, K. M. Ho, A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **109**, 9401 (1998).
- [15] R. Fournier, S. B. Sinnott, A. E. DePristo, *J. Chem. Phys.* **97**, 4149 (1992).
- [16] S. Wei, R. N. Barnett, U. Landman, *Phys. Rev. B* **55**, 7935 (1997).
- [17] A. Sieck, D. Porezag, Th. Frauenheim, M. R. Pederson K. Jackson, *Phys. Rev. A* **56**, 4890 (1997).
- [18] T. G. Liu, G. F. Zhao, Y. X. Wang, *Phys. Lett. A* **375**, 1120 (2011).
- [19] W. Qin, W. C. Lu, L. Z. Zhao, Q. J. Zang, C. Z. Wang, K. M. Ho, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21**, 455501 (2009).
- [20] J. Wang, J. Zhao, L. Ma, B. Wang, G. Wang, *Phys. Lett. A* **367**, 335 (2007).
- [21] F. C. Chuang, Y.Y. Hsieh, C. C. Hsu, M. A. Albao, *J. Chem. Phys.* **127**, 144313-1 (2007).
- [22] T. T. Cao, L. X. Zhao, X. J. Feng, Y. M. Lei, Y. H. Luo, *J. Mol. Struct. Theochem* **895**, 148 (2009).
- [23] L. J. Guo, X. Liu, G. F. Zhao, Y. H. Luo, *J. Chem. Phys.* **126**, 234704-1 (2007).
- [24] S. Nigam, C. Majumder, S. K. Kulshreshtha, *J. Chem. Phys.* **121**, 7756 (2004).
- [25] C. Xiao, A. Abraham, R. Quinn, F. Hagelberg, W. A. Lester, Jr., *J. Phys. Chem. A* **106**, 11380 (2002).
- [26] J. Wang, Y. Liu, Y. C. Li, *Phys. Lett. A* **374**, 2736 (2010).
- [27] C. Jo, K. Lee, *Phys. Lett. A* **263**, 376 (1999).
- [28] M. Menon, K. R. Subbaswamy, *Phys. Rev. B* **55**, 9231 (1997).
- [29] Z. M. Khakimov, P. L. Tereshchuk, N. T. Sulaymanov, F. T. Umarova, M. T. Swihart, *Phys. Rev. B* **72**, 115335-1 (2005).
- [30] A.M. Mazzone, *Comput. Mater. Sci.* **39**, 393 (2007).
- [31] D. J. Wales, M. C. Waterworth, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 3409 (1992).
- [32] R.W. Schmude, Q. Ran, K.A. Gingerich, J.E. Kingcade, *J. Chem. Phys.* **102**, 2574 (1995).