

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA
NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

Option : CHIMIE THEORIQUE

Présenté par

Hakkar Farida

Thème :

**Etude de l'hydrogénation et l'halogénéation des clusters mixtes
d'aluminium-azote**

Soutenu le : 25/05/2010

Devant la commission d'Examen :

Mr. M. OMARI	Prof. Université de Biskra	Président
Mr. S. BELAIDI	Prof. Université de Biskra	Examineur
Mr. L. BELKHIRI	M. C. Université de Constantine	Examineur
Mr. B. ZOUCOUNE	Prof. Université d'Oum-El-Bouaghi	Rapporteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse monsieur B.Zouchoune, le Professeur à l'Université d'Oum-El-Bouaghi, qui a bien voulu diriger ce travail. Il m'a toujours fait profiter de ses conseils et de son soutien constant.

Je tiens à remercier Monsieur M.Omari, Professeur à l'Université de Biskra pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur S.Belaidi, Professeur à l'université de Biskra et Monsieur L. Belkhiri, Maître de conférences à l'Université de Constantine, qui ont bien voulu faire part de jury pour examiner ce travail.

Je remercie tous particulièrement les enseignants qui ont contribué à ma formation durant l'année théorique

Je remercie aussi profondément mes collègues de P.G 2006.

Dédicace

A mes parents,

à mon frère et mes sœurs,

je dédie ce modeste travail.

ABBREVIATIONS

ADF	Amsterdam Density Function
DFT	Density Functional Theory
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MP2	Møller-Plesset
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I	
Partie 1 : La théorie de la fonctionnelle de la densité	
I- Equation de Schrödinger	4
II-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	5
II.1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn	5
II.2 -Les équations de Kohn et Sham	6
II.3-La fonctionnelle d'échange-corrélation	7
a - L'approximation de la densité locale (LDA)	8
b - L'approximation du gradient généralisé (GGA)	9
Partie 2 : Le nitrure d'aluminium, propriétés et applications	
I- Introduction	11
II- Propriétés de nitrure d'aluminium	11
II.1- Propriétés structurales	11
II.1.1- Structure de type wurtzite	11
II. 1.2- Structure de type Zinc-blende	12
II.1.3- Structure de type NaCl	12
II.2-Propriétés optiques	12
II.3- Propriétés thermiques	12
II.4- Résistance physico-chimique	13
III- Applications de nitrure d'aluminium	13
IV- Références	13
Chapitre II : Etude des Clusters Al_nN_m ($n + m = 6$ et 8)	
I- Introduction	17
II- Etude des clusters Al_nN_m ($n+m=6$)	17
II.1- Etude d'Al_3N_3	17
II.1.1-Etude des isomères les plus stables	17
II.1.2- Diagramme des OM	18
II.2-Etude d'Al_4N_2	19
II.2.1-Etude des isomères les plus stables	19
II.2.2-Diagramme des OM	20
II.3-Etude d'Al_2N_4	21

II.3.1 -Etude des isomères les plus stables	21
II.3.2 -Diagramme des OM.....	22
II.4 -Etude d'Al ₅ N.....	23
II.4.1 -Etude des isomères les plus stables	23
II.4.2 -Diagramme des OM.....	24
II.5 -Etude de la stabilité d'AlN ₅	25
II.5.1 -Etude des isomères les plus stables	25
II.5.2 -Diagramme des OM	26
II.6 -L'analyse des charges de Mulliken.....	27
III -Etude des clusters Al _n N _m (n+m=8).....	28
III.1 -Etude d'Al ₄ N ₄	28
III.1.1 -Etude des isomères les plus stables	28
III.1.2 -Diagramme des OM.....	29
III.2 -Etude d'Al ₅ N ₃	30
III.2.1 -Etude des isomères les plus stables	30
III.2.2 -Diagramme des OM.....	31
III.3 -Etude d'Al ₃ N ₅	32
III.3.1 - Etude des isomères les plus stables.....	32
III.3.2 -Diagramme des OM	33
III.4 -Etude d'Al ₆ N ₂	34
III.4.1 - Etude des isomères les plus stables	34
III.4.2 -Diagramme des OM	34
III.5 -Etude d'Al ₂ N ₆	35
III.5.1 - Etude des isomères les plus stables	35
III.5.2 -Diagramme des OM	36
III.6 -Etude d'Al ₇ N	38
III.6.1 - Etude des isomères les plus stables	38
III.7 -Etude d'AlN ₇	39
III.7.1 - Etude des isomères les plus stables	39
III.7.2 -Diagramme des OM	39
III.8 -L'analyse des charges de Mulliken	42
IV -Conclusion	42
V - Références	43

Chapitre III : Etude de l'hydrogénation des clusters d'aluminium d'azote

I- Etude de l'hydrogénation d'Al ₂ N ₂	46
I.1- Etude du cluster Al ₂ N ₂	46
I.2- Diagramme des OM	46
I.3- Etude des isomères d'Al ₂ N ₂ H ₂	47
I.4- Diagramme des OM du cluster Al ₂ N ₂ H ₂	48
II- Etude de l'hydrogénation des clusters d'Al _n N _m (n+m=6).....	51
II.1- Etude de l'hydrogénation d'Al ₃ N ₃	51
II.1.1- Etude des isomères d'Al ₃ N ₃ H ₂	51
II.1.2- Etude des isomères d'Al ₃ N ₃ H ₄	52
II.1.3- Diagrammes des OM	53
II.2- Etude de l'hydrogénation d'Al ₄ N ₂	54
II.2.1- Etude des isomères d'Al ₄ N ₂ H _p (p=2, 4 et 6).....	54
II.2.2- Diagramme d'OM	56
II.3- Etude de l'hydrogénation d'Al ₂ N ₄	58
II.3.1- Etude des isomères d'Al ₂ N ₄ H ₂	58
II.3.2- Etude des isomères d'Al ₂ N ₄ H ₄	58
II.3.3- Diagrammes des OM.....	59
II.4- Etude de l'hydrogénation d'Al ₅ N	61
II.4.1- Etude des isomères d'Al ₅ NH ₂	61
II.4.2- Diagrammes des OM	63
II.5- Etude de l'hydrogénation d'AlN ₅	64
II.5.1- Etude des isomères d'AlN ₅ H ₂	64
II.5.2- Diagrammes des OM	65
III- Etude de l'hydrogénation des clusters d'Al _n N _m (n+m=8).....	66
III.1- Etude de l'hydrogénation d'Al ₄ N ₄	66
III.1.1- Etude des isomères d'Al ₄ N ₄ H ₂	66
III.1.2- Etude des isomères d'Al ₄ N ₄ H _p (p=4, 6 et 8)	66
III.2- Etude de l'hydrogénation d'Al ₅ N ₃	68
III.2.1- Etude des isomères d'Al ₅ N ₃ H ₂	68
III.2.2- Etude des isomères d'Al ₅ N ₃ H _p (p=4, 6, 8).....	69
III.3- Etude de l'hydrogénation d'Al ₃ N ₅	70

III.3.1 -Etude des isomères d' $\text{Al}_3\text{N}_5\text{H}_2$	70
III.3.2 -Etude des isomères d' $\text{Al}_3\text{N}_5\text{H}_4$	71
III.4 -Etude de l'hydrogénation d' Al_6N_2	72
III.4.1 -Etude des isomères d' $\text{Al}_6\text{N}_2\text{H}_2$	72
III.4.2 -Etude des isomères d' $\text{Al}_6\text{N}_2\text{H}_p$ (p=4, 6 et 8)	73
III.5 -Etude de l'hydrogénation d' Al_2N_6	75
III.5.1 -Etude des isomères d' $\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_p$ (p=2 et 4)	75
III.5.2 -Diagrammes des OM d' $\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_2$	76
III.5.3 -Diagrammes des OM d' $\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_4$	77
III.6 -Etude de l'hydrogénation d' Al_7N	78
III.6.1 -Etude des isomères d' Al_7NH_p (p=2 et 4)	78
III.7 -Etude de l'hydrogénation d' AlN_7	80
III.7.1 -Etude des isomères d' AlN_7H_2	80
III.7.2 -Diagrammes des OM	81
IV -Conclusion	83
V -Références	84
Chapitre IV : Etude de l'halogénéation des clusters Al_2N_2, Al_4N_2 et Al_2N_4	
I -Etude de l'halogénéation d' Al_2N_2	86
I.1 -Etude des isomères d' $\text{Al}_2\text{N}_2\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br)	86
I.2 -Analyse des charges de Mulliken	87
II -Etude de l'halogénéation d' Al_4N_2	87
II. 1 -Etude des isomères d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$	87
II.2 -Analyse des charges de Mulliken	88
II.3 -Diagramme d'OM d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2$ et $(\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2)^{2+}$	88
II.4 -Diagramme d'OM d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ et $(\text{Al}_4\text{N}_2\text{Cl}_2)^{2+}$	90
III -Etude de l'halogénéation d' Al_2N_4	93
III.1 -Etude des isomères d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br)	93
III.2 -Analyse des charges de Mulliken	94
III.3 -Diagramme d'OM d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{F}_2$	95
III.4 -Diagramme des OM du cluster $\text{Al}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$	96
IV -Conclusion	97
Conclusion générale	98
Annexes	

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des composés formés par la combinaison des éléments des groupes III et V est extraordinairement riche par leur utilisation comme des diélectriques en industrie des composants semi-conducteurs.

La découverte du nitrure d'aluminium remonte à 1862 (F. Briegler et A. Geuther) et la première synthèse a été réalisée en 1877 (J.W. Mallets) [1]. Pendant plus de 100 ans, ce produit est resté une curiosité de la chimie et ce n'est qu'en 1984 que la technique de sa production a évolué. Jusqu'au début des années 1990, les poudres obtenues étaient mal caractérisées et leur qualité n'était pas constante, ce qui rendait difficile l'utilisation de l'Al-N pour en faire des céramiques et par voie de conséquence, la mise au point d'encres de métallisation était pratiquement impossible. Actuellement, les poudres obtenues peuvent être considérées comme de bonne qualité. Le succès croissant de l'AlN est dû à sa conductivité thermique exceptionnelle (180 W/m.K à l'ambiante contre 30 pour l'alumine) [2].

Les clusters d'aluminium-azote ont été observés pendant la synthèse des couches minces d'aluminium d'azote (AlN). Les espèces d' Al_nN_m ($n= 1-3$, $m= 1-3$) ont été synthétisés par des réactions entre les atomes d'aluminium et d'azote « laser-ablated reaction », et leurs structures possibles ont été proposés utilisant les spectres infrarouges. De plus les expériences de la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse de cellules de Knudsen sur le gaz d'AlN montrent l'existence d'une grande variété des clusters neutres et chargés d' Al_nN_m [3, 4 et 5].

L'étude géométrique et les propriétés électroniques des clusters d'aluminium d'azote continuent d'attirer plus d'attention tant sur le plan fondamental que pratique en raison de leurs propriétés très intéressantes. Nous nous intéressons dans ce travail à l'étude théorique des différentes séries des clusters d'aluminium d'azotes, ainsi la détermination de leurs stabilités en fonction de la variation du ligand (hydrogène ou halogène).

En effet, le présent travail est divisé en quatre chapitres :

* Le premier chapitre est composé de deux parties, la première partie décrit la méthode de calcul utilisée dans notre travail, à savoir la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*).

La seconde partie est consacrée à des généralités sur les principales propriétés physico-chimiques du nitrure d'aluminium et leurs applications en opto-électronique.

* Le deuxième chapitre présente l'étude des différentes possibilités géométriques pour les clusters mixtes d'aluminium d'azote Al_nN_m ($n+m=6, 8$), ainsi que leurs propriétés électroniques. Cette étude nous permettons de dégager les géométries les plus stables pour chaque série d'isomères ($Al_3N_3, Al_4N_2, Al_2N_4, \dots$), en comparant les énergies de liaisons totale.

* Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'hydrogène sur les clusters d'aluminium d'azote les plus stables Al_2N_2 et Al_nN_m ($n+m=6, 8$) qui ont été étudiés dans le deuxième chapitre. Cette étude nous permettons de dégager les sites les plus favorables pour l'hydrogénation de chaque cluster.

* Le quatrième chapitre est décrit l'effet des halogènes (F, Cl, Br) sur les clusters Al_2N_2 , Al_4N_2 et Al_2N_4 .

-
1. W. Kollenberg, *Technische Keramik*, édition Vulkan-Verlag GmbH, **2004**
 2. Z.R. Song, Y.H. Yu, D.S. Shen, S.C. Zou, Z.H. Zheng, E.Z. Luo, Z. Xie, *Material Letters* **57** (2003) 4643.
 3. G. Meloni and K.A. Gingerich. *J. Chem. Phys.* **113** (2000)10978.
 4. L.Andrews, M. Zhou, G. V.Chertihin, W. D. Bare, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 1656.
 5. B. D.Leskiw, A. W.Castleman, , Jr.; C. Ashman, S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 1165.

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité

Le nitrure d'aluminium: propriétés et applications

1^{ère} partie

La théorie de la fonctionnelle de la densité

I- Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par *Erwin Schrödinger* en 1925[1], appelée depuis équation de *Schrödinger*, et qui s'écrit :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \langle J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi$$

où H est l'hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indiqués i) et des A noyaux atomiques (indiqués I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop compliquée que pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, *Max Born* et *Robert Oppenheimer* ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger [2]. L'approximation de *Born-Oppenheimer* considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyau considéré comme une constante (que l'on notera E_n). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_n \right] \Psi = E\Psi \quad (I.2)$$

De manière à alléger les notations on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (I.3)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater; c'est le cas de la méthode *Hartree-Fock*. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

II-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* et *Hartree-Fock* [3].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de *L.H.Thomas* [4] et *E. Fermi* [5] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. *Dirac* [6] en 1930 a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* est basé sur les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [7].

Premièrement, *Hohenberg* et *Kohn* ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, ***l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :***

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.4})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé

Deuxièmement, *Hohenberg* et *Kohn* ont montré que : ***pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$***

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.5})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (I.6)$$

où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (I.7)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme $F[\rho(\vec{r})]$.

II.2 -Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [8] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (I.8)$$

où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité électronique), $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de *Schrödinger* à résoudre dans le cadre de l'approche de *Kohn* et *Sham* est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \left| \phi_i(\vec{r}) \right\rangle = \varepsilon_i \left| \phi_i(\vec{r}) \right\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (I.9)$$

où le potentiel effectif est de la forme :

$$\dot{V}_{eff} = V_{ext}^{(0)} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \dot{V}_{XC} \quad (I.10)$$

le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\dot{V}_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.11)$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.12)$$

Les équations (I.9) correspondent aux équations de *Kohn* et *Sham* et doivent être résolues de façon auto-cohérente, c.-à-d. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}^{(0)}$ est obtenu pour lequel l'équation (I.8) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c.-à-d. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II.3-La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $1/(r-r')$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree- Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self-interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

a - L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée *localement* sous la forme d'un gaz d'électrons *uniforme*. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (*LDA*) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.13)$$

dans laquelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.14)$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la *LDA* doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de*

Spin (*LSDA* : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.15)$$

La *LDA* suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_X[\rho(\vec{r})] + \epsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (I.16)$$

où : $\epsilon_X[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_C[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de *Dirac-Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\epsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (I.17)$$

Avec $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$. Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\epsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (I.18)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly et Alder* [9], et a été donnée par *Perdew et Zunger* [10] par :

$$\epsilon_C[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s \text{ W 1} \quad (I.19)$$

$$\epsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s \text{ f 1} \quad (I.20)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohn et Sham* [11], *Hedin et Lundqvist* [12] et *Perdew et Wang* [13].

b - L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la *LDA* dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I.21)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}),|\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* dont celles de *Perdew et al (1991)* [14] et *Perdew et al (1996)* [15] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [16] et *Perdew* [17].

2^{ème} partie

Le nitrure d'aluminium: propriétés et applications

I- Introduction

Les propriétés physico-chimiques du nitrure d'aluminium ont attiré des attentions considérables [18,19 et 20] des physiciens, des chimistes et des scientifiques de matériaux.

Cet ensemble de propriétés rend ce matériau intéressant en vue d'applications en opto et microélectronique. C'est un semi-conducteur à large gap (6,2 eV) [21] qui émet à des longueurs d'onde correspondant au bleu. Les principales propriétés physico-chimiques du nitrure d'aluminium seront tout d'abord présentées : propriétés structurales, thermodynamiques, optiques, électroniques mécaniques et thermiques. Ensuite, leurs applications seront abordées.

II- Propriétés de nitrure d'aluminium

II.1- Propriétés structurales

Le nitrure d'aluminium, comme montré sur la figure 1 peut se présenter sous trois formes cristallines : les structures de type *wurtzite* [20], *zinc-blende* et *NaCl*. Celle de type wurtzite est la plus stable thermodynamiquement [22].

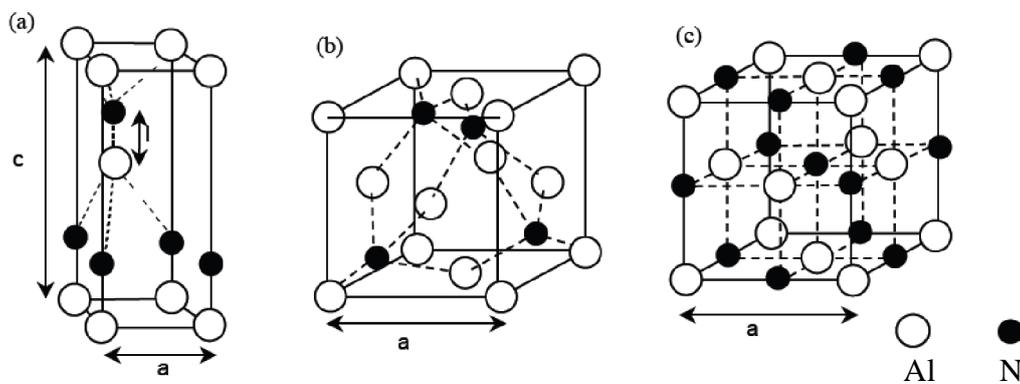


Figure 1 : Les différentes structures d'AlN : de type wurtzite (a), blende (b) et NaCl (c)

II.1.1- Structure de type wurtzite

Au sein de la structure de type wurtzite (Figure 1a), les atomes d'azote forment un empilement hexagonal compact. Les atomes d'aluminium occupent la moitié des sites tétraédriques. Il y a deux unités formulaires AlN par maille et le groupe d'espace est P63mc.

Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille a et c , mais aussi par le paramètre $u = l/c$, où l est la longueur de liaison Al-N suivant c .

Les atomes d'aluminium sont donc dans un environnement tétraédrique très peu distordu [22].

Le tableau 1, ci-dessous regroupe les différents paramètres de maille pour la structure *wurtzite* d'AlN

Tableau 1 : Paramètres de maille a et c , rapport c/a et paramètre interne u d'AlN de la structure *wurtzite*

Paramètres de maille	a (Å)	c (Å)	c/a	u
Données expérimentales [22 et 23]	3.111	4.978	1.601	0.385
Données théoriques [24]	3.136	4.954	1.580	0.381

II.1.2- Structure de type Zinc-blende

Dans la structure de type blende (Figure 1b), les atomes d'azote forment un empilement cubique faces centrées dans lequel les atomes d'aluminium occupent la moitié des sites tétraédriques. Il y a quatre unités formulaires AlN par maille et le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$. Cette structure est caractérisée par le paramètre de maille $a=4.34$ Å [25].

II.1.3- Structure de type NaCl

Pour cette structure, la coordinence des atomes d'aluminium et d'azote est de 6 contre 4 dans le cas de celles de type wurtzite et blende. La structure de type NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes d'azote et d'aluminium, décalés de $a/2$ (Figure 1c). La maille comporte 4 motifs formulaires AlN.

II.2-Propriétés optiques

La transparence des films est fonction du taux d'azote dans la couche. L'indice de réfraction dépend très largement de la structure cristalline de la couche : les films amorphes ont un indice de réfraction de 1,48 alors que celui des films cristallins réalisés par la même méthode présente un indice de réfraction de 2,3.

II.3- Propriétés thermiques

La chaleur spécifique, la dilatation thermique, et la conductivité thermique permettent de définir les propriétés thermiques du nitrure d'aluminium de structure wurtzite. La dilatation thermique est liée à la variation de densité d'un solide avec la température, les distances interatomiques se modifiant sous l'effet des vibrations. Les coefficients de dilatation thermique permettent d'évaluer la déformation de la maille cristalline en fonction de la variation de température. L'AlN a un faible coefficient de dilatation thermique $6.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [26] très proche de celui du silicium.

II.4- Résistance physico-chimique

L'AlN résiste à de nombreux produits. L'aluminium fondu mouille l'AlN mais ne l'attaque pas. Les métaux fondus tels que Cu, Li, U, Fe (alliages), Supraconducteurs, n'attaquent pas non plus le nitrure d'aluminium. Dans le cas de poudre d'AlN, c'est à partir de 550°C que l'on commence à observer une oxydation. Pour des céramiques en AlN, il faut atteindre 900°C pour commencer à former une couche d'oxyde.

III- Applications de nitrure d'aluminium

Les propriétés du nitrure d'aluminium rendent ce matériau intéressant dans différents domaines d'application : l'optique [27], la mécanique [28] ou bien l'électronique [29]. Pour ce dernier domaine d'application, le nitrure d'aluminium est doublement intéressant car il peut jouer le rôle d'un semi-conducteur lorsqu'il est dopé mais il peut aussi se comporter comme un très bon diélectrique [30]. De plus, l'AlN est piézoélectrique avec une vitesse sonore élevée [31] et vu sa faible masse volumique ($3,25 \text{ g/cm}^3$), il est le matériau le mieux disposé à générer des vibrations à des fréquences très élevées. Il peut donc être utilisé pour la fabrication de dispositifs d'ondes acoustiques de surface (SAW) qui enregistrent une forte évolution grâce à la grande variété de leur domaine d'applications : les résonateurs, les filtres de hautes fréquences pour la téléphonie mobile, les capteurs de pression pouvant fonctionner en milieux agressifs [32].

IV-Références

1. E. Schrödinger, *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049.
2. M. Born et R. Oppenheimer, *Annealen der Physik*, 389 (1927) 457.
3. (a) D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
(b) V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
4. L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23 (1927) 542.
5. E. fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 6 (1927) 602.
6. P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 (1930) 376.
7. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev., B* 864 (1964) 136.
8. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. B* 140 (1965) 1133.
9. D. M. Ceperly, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* 23 (1980) 5048.
10. J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
11. E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
12. L. Hedin, B. Lundqvist, *J. Phys. C4* (1971) 2064.

13. J. P. Perdew ,Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, (1992). 13244.
14. J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43 (1992) 6671.
15. J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77(1996) 3865.
16. J. P. Perdew , Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
17. J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
18. (a) E. Rille, R. Zarwaseh, H.K. Pulker. *Thin Solid Films* 228 (1993) 215.
 (b) W.T.Lim, B.K. Son, D.H. Kang and C.H. Lee. *Thin Solid Films* 382 (2001) 56.
 (c) J. Meinschien, F. Falk, H. Hobert, H. Stafast. *Appl. Surf. Sci.* 138–139 (1999) 543.
 (d) X.-H. Xu, H.-S. Wu, C.-J. Zhang and Z.-H. Jin. *Thin Solid Films* 388 (2001) 62.
19. (a) F.A. Ponce and D.P. Bour, *Nature (London)* 386 (1997) 351.
 (b) G.T. Kiehne, G.K.L. Wong and J.B. Ketterson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5922.
 (c) R.Y.Krupitskaya, G.W.Auner, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 286.
 (d) P.K.Kuo, G.W.Auner, Z.L.Wu, *Thin Solid Films* 253 (1994) 223.
 (e) X.D. Wang, W. Jiang, M.G. Norton, K.W. Hipps, *Thin Solid Films* 251 (1994) 121.
20. E. Ruiz, S. Alvarez, P. Lemany, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7115.
21. D.Brunner, H. Anger, E.Bustarret, F.Freudenberg, R.Hopler, R.Dimitrov, O.Ambacher, M. Stutzmann, *J.Appl Phys.* 82 (1997) 5090.
22. *Properties of Group-III Nitrides*, edited by J. H. Edgar, EMIS Datareviews Series (IEE), London, 1994.
23. (a) B. Paulus, F. –H. Shi, H Stoll, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 2745.
 (b) D. Vogel, P. Krueger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 12 836.
 (c) A. Trampert, O.Brandt, K.H.Ploog, in *Crystal Structure of Group III Nitrides*, edited by J.I.Pankove, T.D.Moustakas, *Semiconductors and Semimetals* Vol.50, Academic, San Diogo (1998).
 (d) M.Veno, M.Yoshida, A.Onodera, O.Shimomura, K. Takemura, *Phys.Rev.B*49 (1994).
24. A.Beloufa, Z.Bensaad, B.A.Soudini, N.Sekkal, A.Bensaad, H.Abid, *Int.J.Nanoelectronics and Materials* 2 No.1 (2009) 11.
25. S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S.Brand, R.A. Abram, *Semiconductor Science And Technology.* 14(1999) 23.
26. S. Okamura, H. Nishi, T. Inada, H. Hashimoto. *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 689.
27. P.Martin, R.Netterfield, T.Kinder, A.Bendavid, *Applied Optics*, 31 (1992) 6734.
28. « *La lettre* » Traitement de surface par plasmas-ions n° 6 – oct. 1999.
29. (a) R.Bensalem, A.Abid, B.J. Sealy, *Thin solid Films*, 143 (1986) 141.

- (b) C.C.Tin, Y.Song, T.Isaacs-Smith, V.Madangarli, T.S. Sudarshan, *Journal of Electronic Materials* 26 (1997) 212.
30. J.Szmidt, *Chaos, Solitons & Fractals*. 10 (1999) 2099.
31. J.Meinshien, G.Behme, F.Falk, H.Stafast, *Appl. Phys. A* 69 (1999) S683.
32. (a) Y.-J. Yong, J.-Y. Lee *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 390.
(b) K.Kaya, H.Takahashi, Y.Shibata, T.Hirai *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(1997) 2837.
(c) T.Yamamoto, T.Oda, A.Kawabata *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 643.

Chapitre II

Etude de la structure électronique des clusters

Al_nN_m ($n + m = 6, 8$)

I- Introduction

Les clusters d'aluminium d'azote suscitent une attention considérable des chimistes théoriciens, en raison de l'importance du nitrure d'aluminium dans diverses applications industrielles [1]. Les espèces d' Al_nN_m ($n= 1-3$, $m= 1-3$) ont été synthétisés par des réactions entre les atomes d'aluminium et d'azote « laser-ablated reaction », et leurs structures possibles ont été proposés utilisant les spectres infrarouges, comparés aux résultats de la théorie fonctionnelle de densité [2]. Les clusters d'aluminium d'azote en phase gazeuse, ont été observés pendant la déposition en phase vapeur (CVD) des couches minces d' AlN à partir d' $AlCl_3$ et NH_3 [3]. De plus les expériences de la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse de cellules de Knudsen sur le gaz d' AlN montrent l'existence d'une grande variété des clusters neutres et chargés d' Al_nN_m [4, 5 et 6].

Parmi les théoriciens qui sont intéressés aux clusters d' Al_nN_m , Boo et al [7] ont étudié Al_nN_m ($n + m = 4$) avec les méthodes de MP2 et de CCSD(T). De nombreuses études en méthode DFT, ont été consacrées aux différents clusters Al_nN_m , dans ce cadre la structure et la stabilité relative des clusters $(AlN)_n$ ($n = 2-15$) ont été théoriquement étudiés [8, 4, 9, 10, 11 et 12]. Grime [13] a analysé la structure et les liaisons des clusters $(AlN)_n$ ($n=1-4$) et a trouvé que la stabilité de cluster augmente avec l'augmentation de la taille. L. Guo et al [14] ont étudié la structure, l'état électronique et l'énergie des anions Al_nN^- et d' $Al_nN_2^-$ ($n = 1-7$) utilisant la méthode B3LYP/6-311+G(d) dans l'optimisation structurale et l'analyse de fréquences.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier une série des clusters Al_nN_m ($n+m=6$ et 8), en vue de déterminer leurs structures géométriques les plus stables.

II- Etude des clusters Al_nN_m ($n + m = 6$)

II.1- Etude d' Al_3N_3

II.1.1-Etude des isomères les plus stables

Pour déterminer la structure géométrique la plus stable du cluster Al_3N_3 , nous avons exécuté un calcul sur plus de 14 possibilités structurales. Les géométries optimisées sont représentées sur la figure 1. L'isomère de plus basse énergie est l'hexagonal de symétrie D_{3h} , qui est un triangle Al_3 dont trois de ses faces sont couvertes par les trois atomes d'azote N. Nos résultats est en accord avec d'autres calculs théoriques [11,15 et 16]. Les quatre isomères de basse énergie (1b, 1c, 1d et 1e) de symétrie C_1 , C_{2v} se trouvent respectivement 6.00, 8.99, 13.37 et 14.30 kcal/mole au dessus de (1a). On constate que la stabilité d' Al_3N_3 dépend de l'alternance des liaisons Al-N.

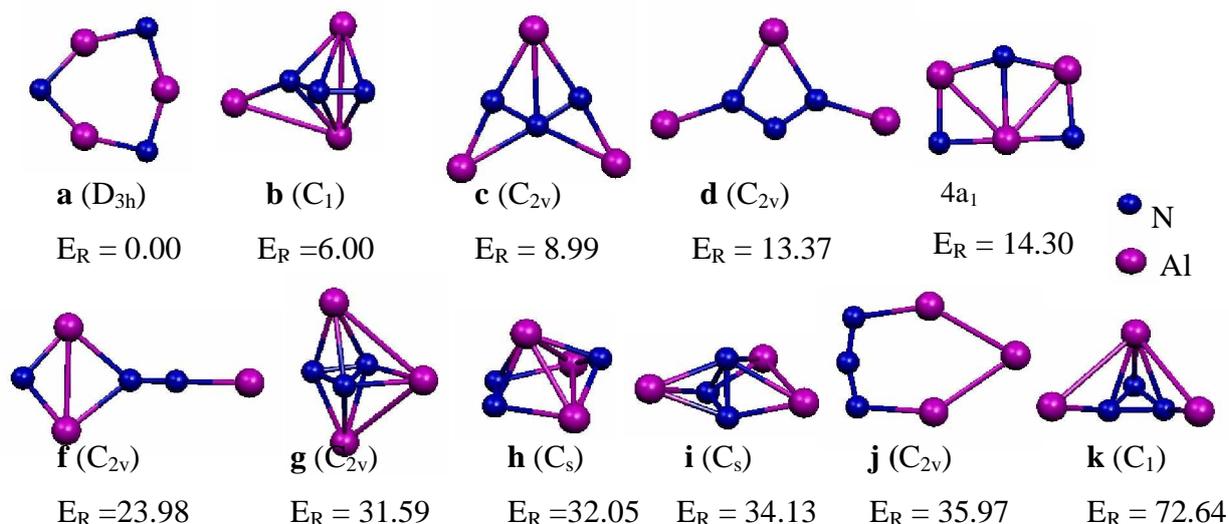


Figure 1 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_3N_3

Le tableau 1 montre une comparaison de paramètres structuraux du cluster Al_3N_3 (1a) avec les deux méthodes DFT/LDA/TZP (nos calculs), et DFT/B3LYP/TZP [11]. La distance Al-Al est 2.56 Å, approximativement 4% plus grand que la longueur de liaison de dimère Al_2 (2.466 Å) [17].

Tableau 1: Paramètres structuraux correspondant à la géométrie la plus stable Al_3N_3

méthode	Belbruno [11]	Nos calculs
	DFT/B3LYP/TZP Le code (ADF 2.3.0) [18]	DFT/LDA /TZP
Al-N (Å)	1.788	1.752
Al-Al (Å)	2.603	2.557
Al-N-Al (°)	93.4	93.7
N-Al-N (°)	146.6	146.3

II.1.2- Diagramme des OM

Le diagramme énergétique d'orbitales moléculaires du cluster Al_3N_3 est représenté sur la figure 2. Les OF occupées sont de type π , dont la HOMO 1e" est contenu les orbitales p_z dehors de plan, inclus 81% les orbitales d'azote avec une petite contribution de celles d'aluminium. La LUMO majoritairement est une orbitale à caractère s d'aluminium.

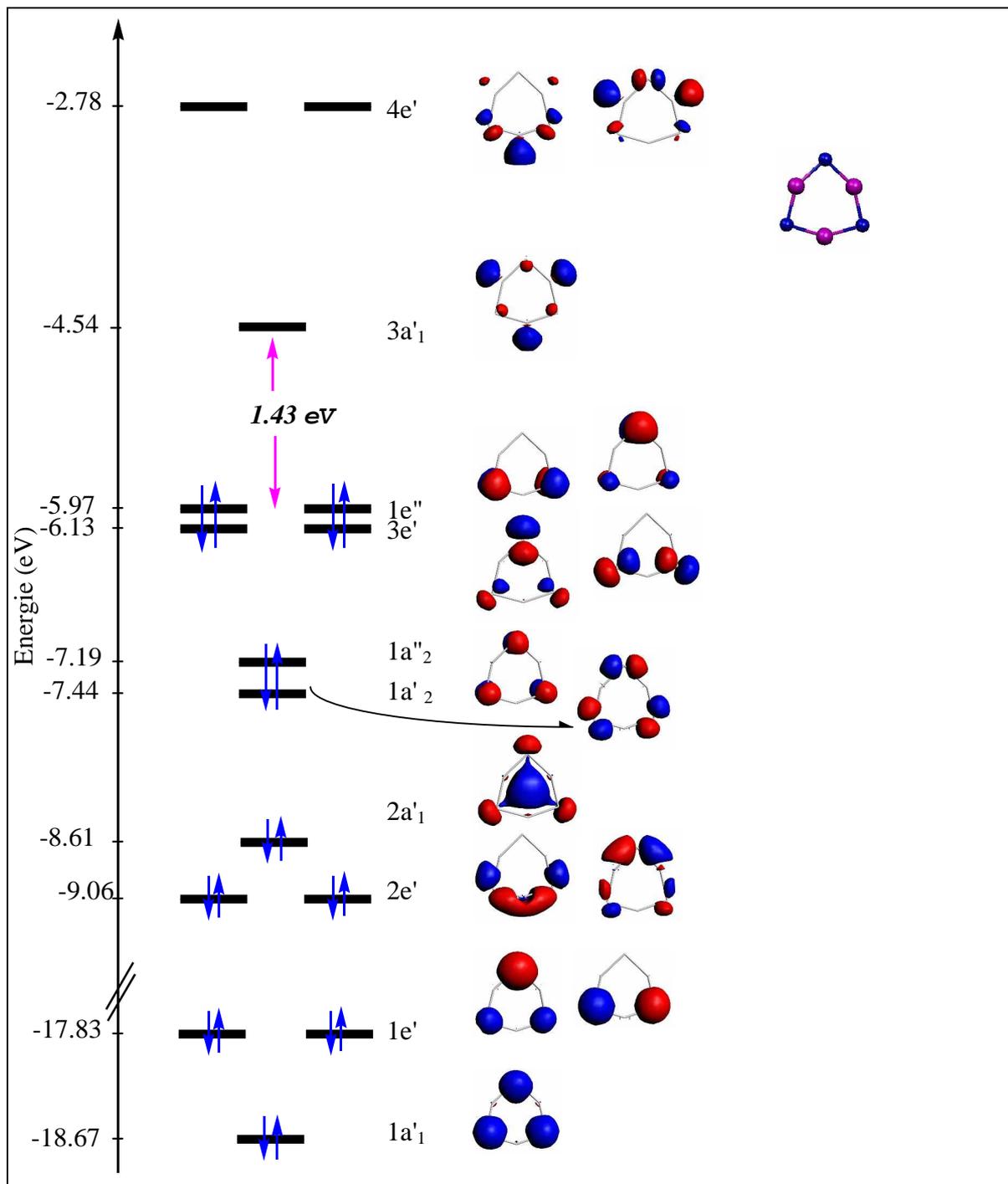


Figure 2 : Diagramme des orbitales moléculaires de cluster Al_3N_3

II.2- Etude d' Al_4N_2

II.2.1- Etude des isomères les plus stables

Les calculs effectués sur les différentes géométries d' Al_4N_2 (figure 3) adoptent la structure plane de symétrie D_{2h} (3a) comme état fondamental. Les principales données structurales et énergétiques obtenues pour Al_4N_2 sont illustrées dans le tableau 2. Les autres isomères de basses énergies (3b-3e) de symétries C_{2v} et C_1 se trouvent respectivement 23.06,

47.04, 47.27 et 59.26 kcal/mole au-dessus de la géométrie (3a). L. Guo et al [14] ont obtenu aussi avec le programme *GAUSSIAN 98* [19] utilisant la méthode DFT/B3LYP/TZP des résultats similaires.

Après l'exploration des différentes possibilités structurales (bidimensionnelle et tridimensionnelle), on constate que les atomes d'azote préfèrent être piégés entre les atomes d'aluminium; et ne pas être sur la périphérie de la molécule.

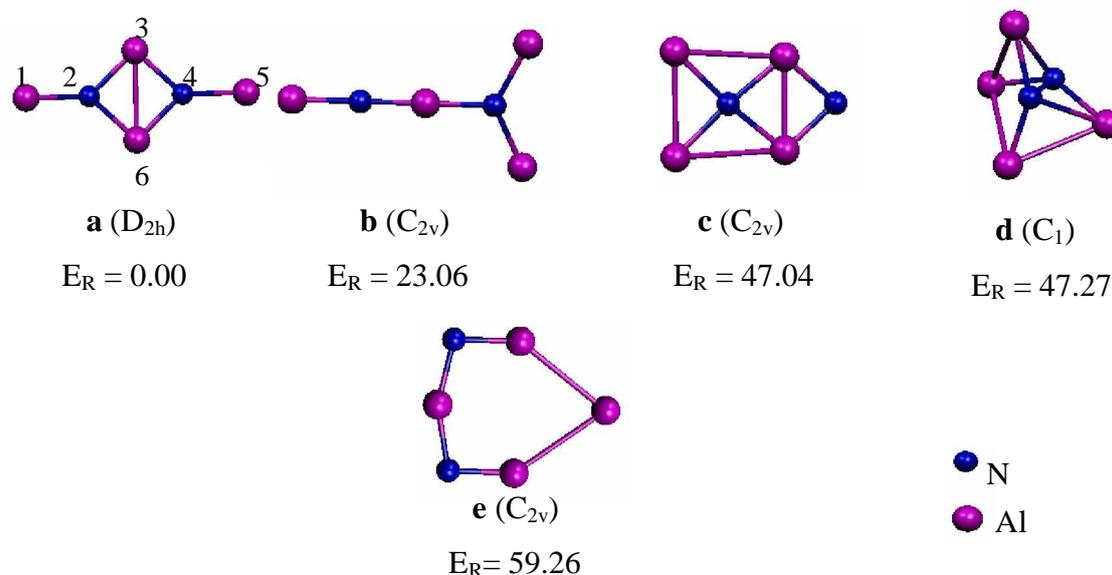


Figure 3 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_4N_2

Tableau 2: Principales données énergétiques et structurales calculées pour la géométrie d' Al_4N_2 (3a)

Energie de liaison (eV)	Ecart HOMO-LUMO	Les distances (Å)		Les angles (°)	
-29.96	1.05	Al_1-N_2	1.819	$Al_3-N_2-Al_6$	85.7
		Al_3-N_2	1.832	$N_2-Al_3-N_4$	94.3
		Al_3-Al_6	2.493	/	/

II.2.2-Diagramme des OM

Le diagramme des orbitales moléculaire du composé Al_4N_2 est représenté sur la figure 4. La HOMO est principalement localisé sur les atomes d'Aluminium. L'HOMO-1 située juste au dessous de la HOMO (presque dégénérée), a une contribution antiliante des orbitales d'aluminium (54.97 % de s et 18.82 % de p_x) et d'azote (19.71 % de p_x).

La LUMO est une combinaison antiliante entre les orbitales d'aluminium (35.67 % de s et 42.33 % de p_y) et d'azote (21.95 % de p_y).

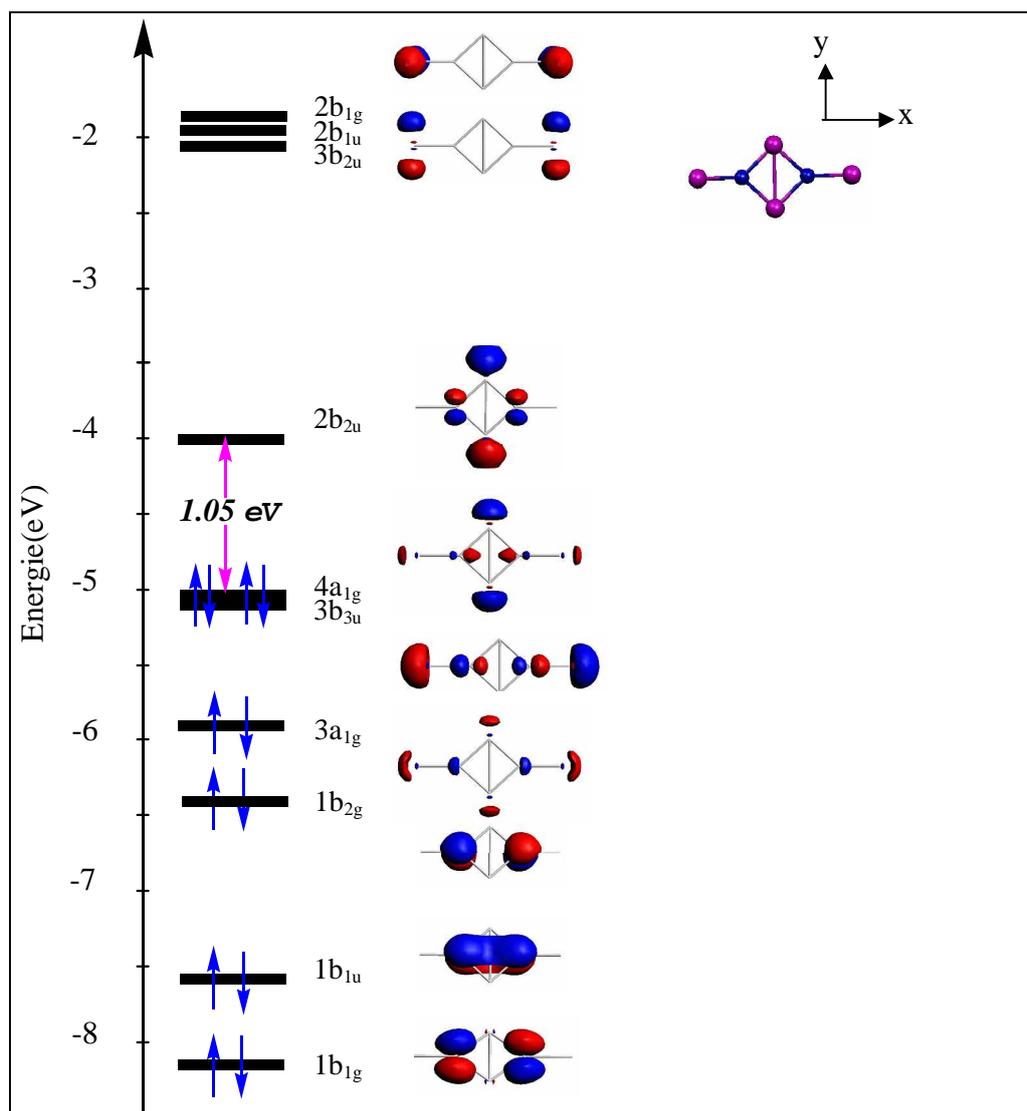


Figure 4 : Diagramme des orbitales moléculaires du cluster Al_4N_2

II.3-Etude d' Al_2N_4

II.3.1-Etude des isomères les plus stables

Pour déterminer la structure géométrique la plus stable du cluster Al_2N_4 , nous avons effectué des calculs sur 9 possibilités structurales. Les géométries optimisées sont représentées sur la figure 5. Parmi ces isomères, la structure la plus stable est la molécule plane de symétrie C_{2v} (5a), qui est obtenue par la substitution d'un atome d'aluminium par un atome d'azote dans l'hexagone Al_3N_3 . Les isomères d' Al_2N_4 contenant l'entité N_4 sont défavorables énergétiquement. Les principales données structurales et électroniques correspondant à la géométrie de l'état fondamental sont reportées dans le tableau 3. La

longueur de la liaison N-N (1.192 Å) est environ 0.10 Å plus longue que dans la molécule N₂ (1.0976 Å [20]), correspondant à la double liaison N-N, tandis que la valeur 1.738 Å de la liaison Al-N indique l'existence d'une double liaison

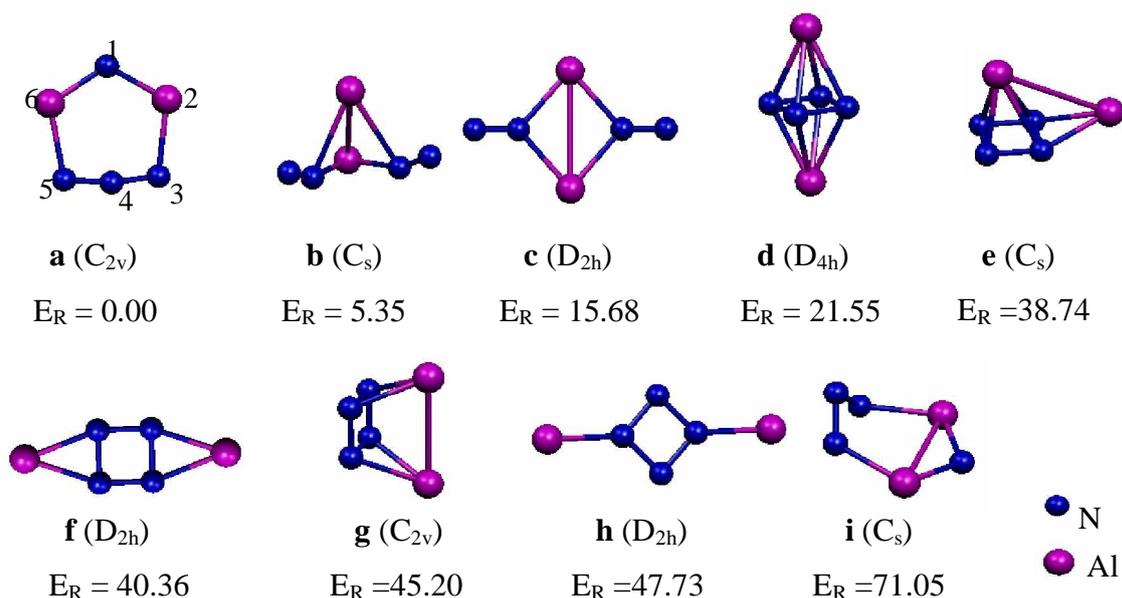


Figure 5 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al₂N₄

Tableau 3 : Principales données énergétiques et structurales calculées pour la géométrie Al₂N₄ (5a)

Energie de liaison (eV)	Ecart HOMO-LUMO (eV)	Les distances (Å)		Les angles (°)	
-38.91	1.38	Al ₂ -N ₁	1.738	Al ₆ -N ₁ -Al ₂	115.9
		Al ₂ -N ₃	2.017	N ₁ -Al ₂ -N ₃	113.9
		N ₃ -N ₄	1.192	Al ₂ -N ₃ -N ₄	104.1
		Al ₂ -Al ₆	2.945	N ₃ -N ₄ -N ₅	168.3

II.3.2-Diagramme des OM

Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du cluster Al₂N₄ est représenté sur la figure 6. La HOMO est localisée majoritairement sur les atomes d'aluminium (une contribution de 47.36 % de s et 19.49 % de p_y), et minoritairement sur les atomes d'azote (14.82 % p_z de N₁). L'orbitale HOMO-1 est une orbitale liante de type π Al-N, elle est principalement développée sur l'azote, plus électronégatif que l'aluminium (71 % p_x de N₁ et

23.43 % p_x d'Al). En outre $1a_2$ représente une orbitale non liante de type p_x de N. La LUMO est une orbitale antiliante localisée majoritairement sur les atomes d'aluminium.

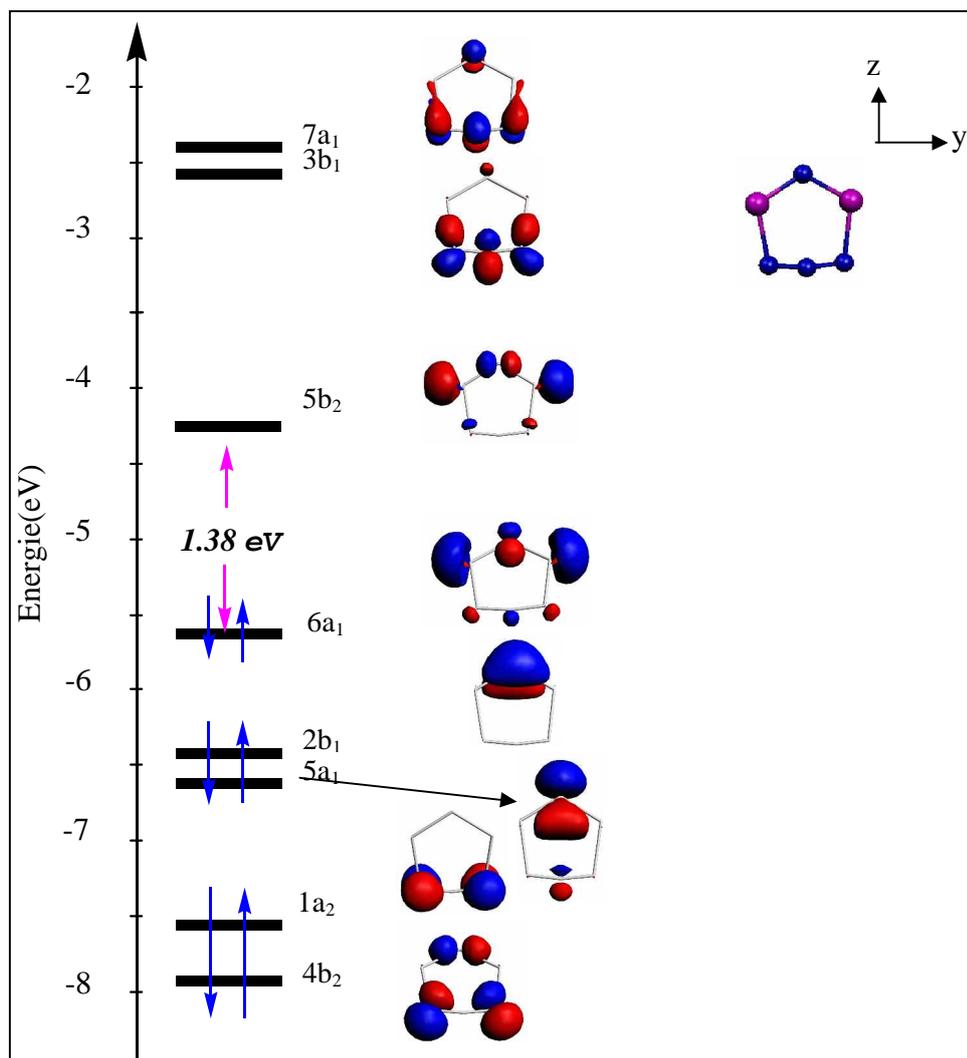


Figure 6 : Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires du cluster Al_2N_4

II.4-Etude d' Al_5N

II.4.1-Etude des isomères les plus stables

Parmi les 7 géométries structurales, qui ont été optimisées (figure 7), l'isomère (7a) de structure plane qui a un atome d'azote préfère localiser à l'intérieur du cluster, de symétrie C_{2v} est la plus stable. Nayak [21] et Leskiw [6] ont prévu l'état fondamental d'être la structure de symétrie C_{2v} , tout à fait semblable à (7c) mentionné ci dessous. Z-Y. Jiang et al [22] ont prévu l'état fondamental d'être la structure de symétrie C_{2v} (7a), qui est en accord avec nos résultats. Cette différence résulte du programme et de la fonctionnel d'échange -corrélacion utilisé. Les principales données structurales et électroniques calculées pour la géométrie de l'état fondamental sont illustrées dans le tableau 4. La longueur de liaison Al-Al (2.88 Å) est

plus longue que celle de dimère Al_2 (2.466 Å [17]), mais similaire à la longueur de la liaison (2.863 Å) des clusters d'aluminium de grande taille (bulk aluminium) [23]

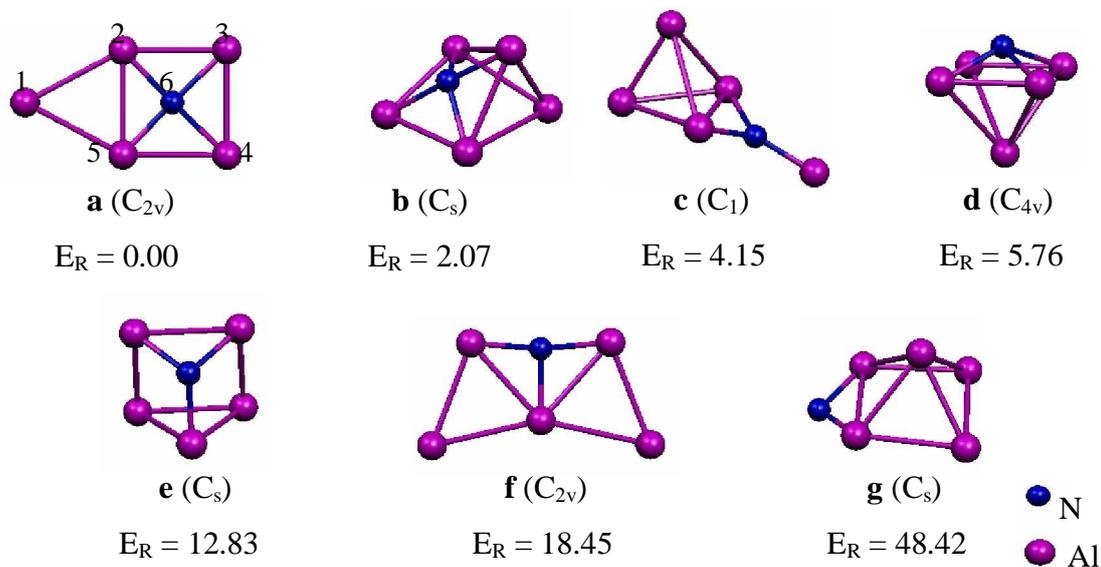


Figure 7 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_5N

Tableau 4 : Principales données énergétiques et structurales calculées pour la géométrie Al_5N (7a)

Energie de liaison (eV)	Ecart HOMO-LUMO	Les distances (Å)		Les angles (°)	
-22.31	0.87	$\text{Al}_1\text{-Al}_2$	2.881	$\text{Al}_5\text{-Al}_1\text{-Al}_2$	56.0
		$\text{Al}_2\text{-Al}_3$	2.702	$\text{Al}_5\text{-Al}_2\text{-Al}_3$	90.2
		$\text{Al}_3\text{-Al}_4$	2.728	$\text{Al}_2\text{-N}_6\text{-Al}_3$	89.6
		$\text{Al}_2\text{-Al}_5$	2.706	$\text{N}_6\text{-Al}_3\text{-Al}_4$	46.0
		$\text{Al}_2\text{-N}_6$	1.867	$\text{Al}_3\text{-N}_6\text{-Al}_4$	87.9
		$\text{Al}_3\text{-N}_6$	1.965	/	/

I.4.2-Diagramme des OM

Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du cluster Al_5N est représenté sur la figure 8. La HOMO est localisé sur les atomes d'aluminium et elle n'a aucune contribution de l'azote. La LUMO est une orbitale majoritairement à caractère p_y d'aluminium.

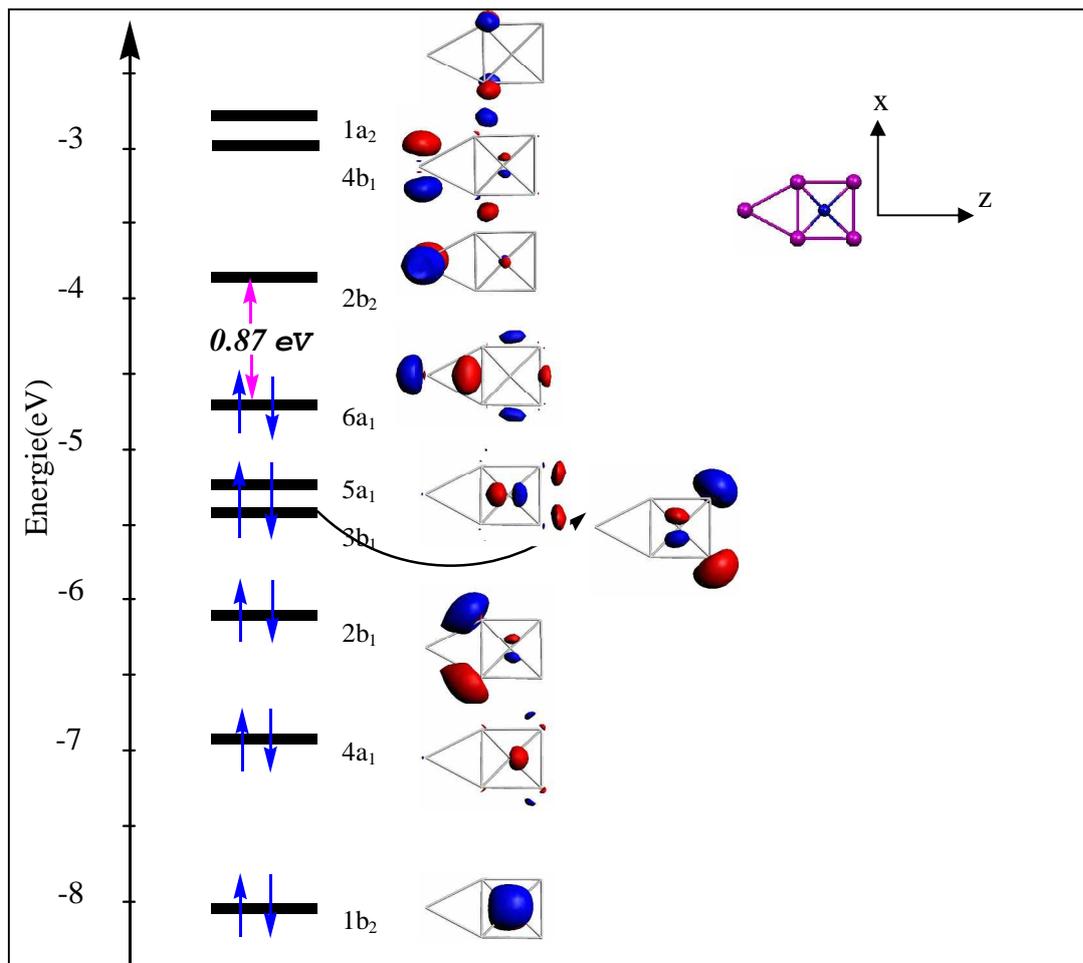


Figure 8 : Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires du cluster Al_5N

II.5-Etude de la stabilité d' AlN_5

II.5.1-Etude des isomères les plus stables

Parmi les isomères d' AlN_5 qui ont été optimisés (figure 9), la structure la plus stable est la molécule plane (un pentagone avec un atome d'aluminium au sommet) de symétrie C_{2v} (9a). Les principales données structurales et électroniques correspondant aux géométries 9a et 9b sont illustrées dans le tableau 5.

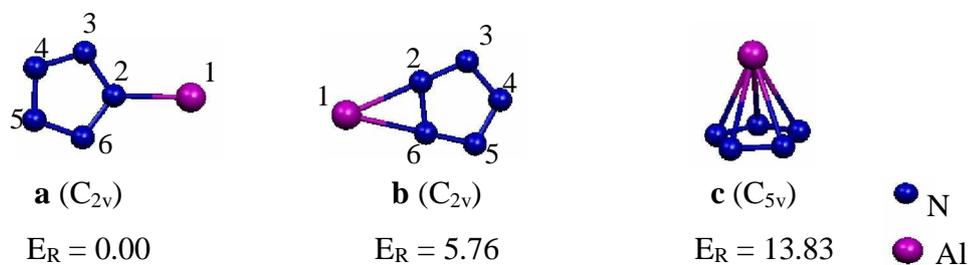


Figure 9 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster AlN_5

Tableau 5 : Principales données énergétiques et structurales calculées pour la géométrie AlN₅ (9a, 9b)

	Energie de liaison (eV)	Ecart HOMO-LUMO	Les distances (Å)		Les angles (°)	
AlN5 (9a)	-44.53	3.39	Al ₁ -N ₂	1.947	Al ₁ -N ₂ -N ₃	124.9
			N ₂ -N ₃	1.305	Al ₁ -N ₂ -N ₆	71.4
			N ₃ -N ₄	1.315	N ₂ -N ₃ -N ₄	106.6
			N ₂ -N ₆	1.326	N ₃ -N ₄ -N ₅	109.8
AlN5 (9b)	-44.28	3.51	Al ₁ -N ₂	2.082	N ₂ -Al ₁ -N ₆	37.1
			N ₂ -N ₃	1.326	N ₂ -N ₃ -N ₄	106.0
			N ₃ -N ₄	1.295	N ₃ -N ₄ -N ₅	108.9
			N ₄ -N ₅	1.335	N ₃ -N ₂ -N ₆	110.2

II.5.2-Diagramme des OM

Le diagramme énergétique d'orbitales moléculaires des isomères 9a et 9b est représenté sur la figure 10. La HOMO 7a₁ d'isomère 9a est localisée majoritairement sur l'atome d'aluminium (participation de 58.38 % 3s et 11.44 % 3p_z), avec une petite contribution d'entité N₅. Les OM occupées 6a₁, 5a₁ et 4a₁ ont des petites contributions d'aluminium et encore sont de nature antiliante. Les autres OM occupées ont des contributions des combinaisons liantes et antiliantes localisé sur le cycle N₅. La LUMO majoritairement est une orbitale d'aluminium (74.40 % 3p_y). L'HOMO 7a₁ d'isomère 9b présente un caractère métallique d'aluminium très important (63.95 % de 3s et 11.39 % de 3p_z). La LUMO développée sur l'aluminium avec une participation de 84.18 % de 3p_x. Les autres OM occupées sont presque identiques aux OM correspondant l'isomère 9a. L'écart énergétique de chacun composés (voir le diagramme), est suffisamment important pour conférer leurs stabilités thermodynamique.

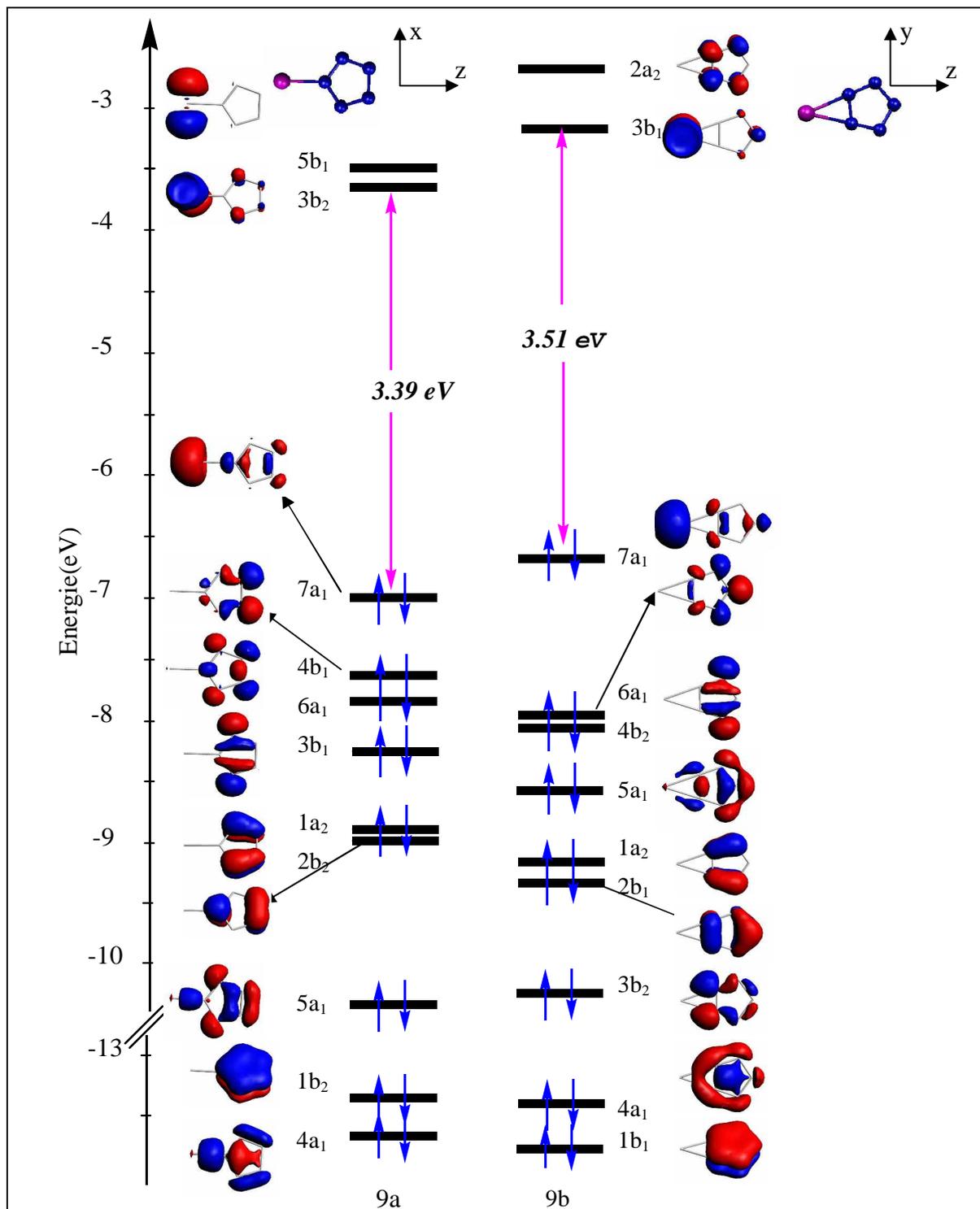


Figure 10 : Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires des isomères 9a et 9b du cluster AlN₅

II.6-L'analyse des charges de Mulliken

Nous pouvons remarqués après l'analyse des résultats du tableau 6, que dans tous les composés étudiés que l'atome d'azote possède une charge négative, ce qui confirme son électronégativité devant l'aluminium.

Tableau 6 : Charges nettes des différents composés Al_nN_m ($n+m=6$)

Al_3N_3 D_{3h} (1a)	Al_4N_2 D_{2h} (2a)	Al_2N_4 C_{2v} (3a)	Al_5N C_{2v} (4a)	AlN_5 C_{2v} (5a)	AlN_5 C_{2v} (5b)
N= -0.8689 Al= 0.8689	$N_2=$ -1.0755 $Al_3=$ 0.7242 $Al_1=$ 0.3513	$N_1=$ -0.8298 $Al_2=$ 0.6519 $N_3=$ -0.3852 $N_4=$ 0.2964	$Al_1=$ 0.1252 $Al_2=$ 0.2207 $Al_3=$ 0.2399 $N_6=$ -1.0465	$Al_1=$ 0.5571 $N_2=$ -0.1957 $N_3=$ -0.0987 $N_4=$ -0.0820	$Al_1=$ 0.5306 $N_2=$ -0.1124 $N_3=$ -0.1173 $N_4=$ -0.0713

III-Etude des clusters Al_nN_m ($n + m = 8$)

III.1- Etude d' Al_4N_4

III.1.1- Etude des isomères les plus stables

BelBruno [11] a étudié la structure et la stabilité d' Al_4N_4 , et a trouvé avec la méthode DFT/B3LYP que l'état fondamental d' Al_4N_4 est une structure octogonale de symétrie D_{4h} . Ces résultats sont confirmés par d'autres études [8, 24, 25 et 16]. Egalement, nous avons étudié la stabilité d' Al_4N_4 , dont les géométries optimisées sont représentées sur la figure 11. Nos calculs montrent que l'état fondamental d' Al_4N_4 (11a) est une configuration cubique- ces faces sont légèrement distordues- avec une distance Al-N de 1.868 Å plus grand que celle du monomère (1.786 Å [20 et 26]). L'isomère (11b) se situe 2.30 kcal/mole au dessus de l'état fondamental. Après l'exploration de différentes possibilités structurales, on constate que les structures contenant des liaisons N-N sont défavorable énergétiquement.

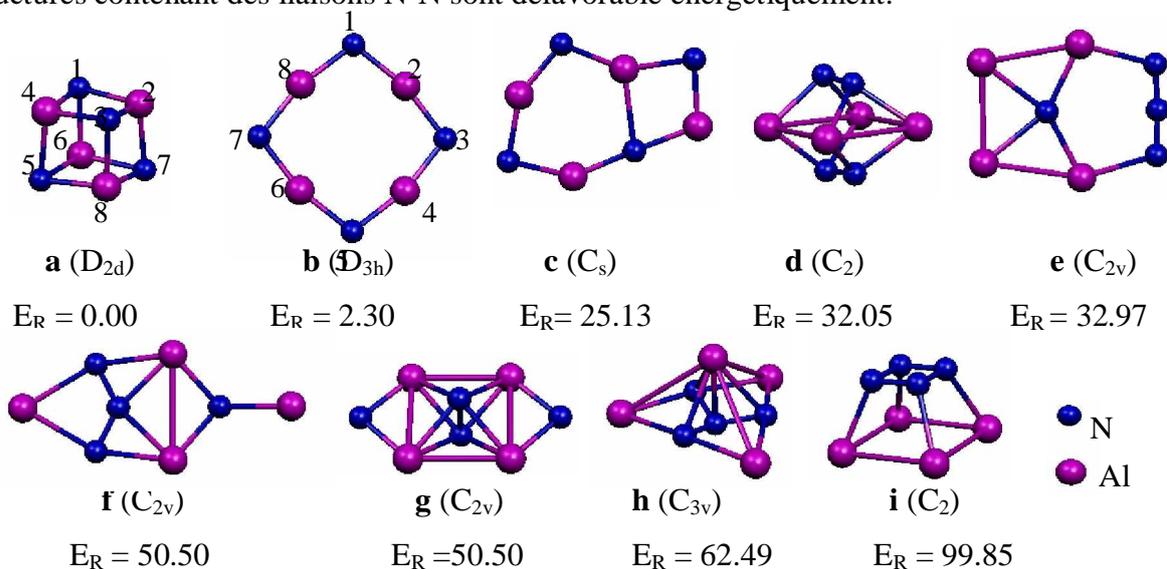


Figure 11 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_4N_4

Le tableau 7 résume la comparaison de résultats sur les deux isomères Al_4N_4 de notre travail; à ceux des calculs théoriques [8 et 11] effectué précédemment. La seule différence

remarquée la valeur d'énergie de liaison totale ; résulte du programme et la fonctionnel d'échange –corrélation utilisé.

Tableau 7 : comparaison des données énergétiques et structurales des deux isomères d' Al_4N_4 les plus stables

Al_4N_4	(11a)			(11b)		
symétrie	D_{2d}	D_{2d}	T_d	D_{4h}		
Méthode de calcul	DFT/LDA (*)	DFT/B3LYP	DFT/BP86	DFT/LDA (*)	DFT/B3LYP	DFT/BP86
Le programme utilisé	ADF 2006 [27]	ADF 2.3.0 [18]	GAUSSIAN 98 [19]	ADF 2006 [27]	ADF 2.3.0 [18]	GAUSSIAN 98 [19]
Energie de liaison totale (eV)	-46.79	-26.80	-28.23	-46.69	-28.15	-28.67
Energie relative (kcal/mole)	0.00	31.13	10.14	2.31	0.00	0.00
$\text{Al}_2\text{-N}_1$	1.868	1.914	1.912	1.728	1.761	1.760
$\text{Al}_2\text{-Al}_4$	2.465	2.509	/	2.739	2.778	2.776
$\text{Al}_2\text{-N}_1\text{-Al}_4$	82.4	82.6	81.3	/	/	/
$\text{N}_1\text{-Al}_2\text{-N}_3$	97.1	97.4	98.1	165.2	165.6	168.2
$\text{Al}_2\text{-N}_1\text{-Al}_8$	/	/	/	104.8	104.8	101.8

(*) Notre calcul.

III.1.2 -Diagramme des OM

L'écart énergétique HOMO-LUMO calculé de 0.63 eV (voir le diagramme d'OM de la figure 12) est moins important. L'HOMO et les niveaux inférieurs sont majoritairement localisés sur les atomes d'azote. La LUMO ($4a_1$) est une orbitale de caractère s (63.49 %) d'aluminium.

La réduction d' Al_4N_4 vers $(\text{Al}_4\text{N}_4)^{2-}$ conduit à la déstabilisation de tous les niveaux énergétiques des OM par rapport à ceux d' Al_4N_4 (figure 12), et encore au peuplement de l'OM $4a_1$ qui reste localisé sur l'aluminium (73.81 % contribution de s). La valeur de l'énergie de liaison de $(\text{Al}_4\text{N}_4)^{2-}$ est plus basse que celle du composé neutre, dont le passage de la forme neutre à celle anionique ne coûte que 1.53 eV. Lorsqu'on ajoute les deux électrons, les liaisons Al-N augmentent de 1.87 à 1.91Å (dilatation de la cage), l'analyse de Mulliken montre une augmentation de la densité électronique des atomes d'azote, puisqu'elle

passé de -0.9318 à -0.9565 . La population de recouvrement de liaison Al-N diminue de 0.33 à 0.29. Cette diminution est tout à fait en accord avec l'allongement de la liaison Al-N.

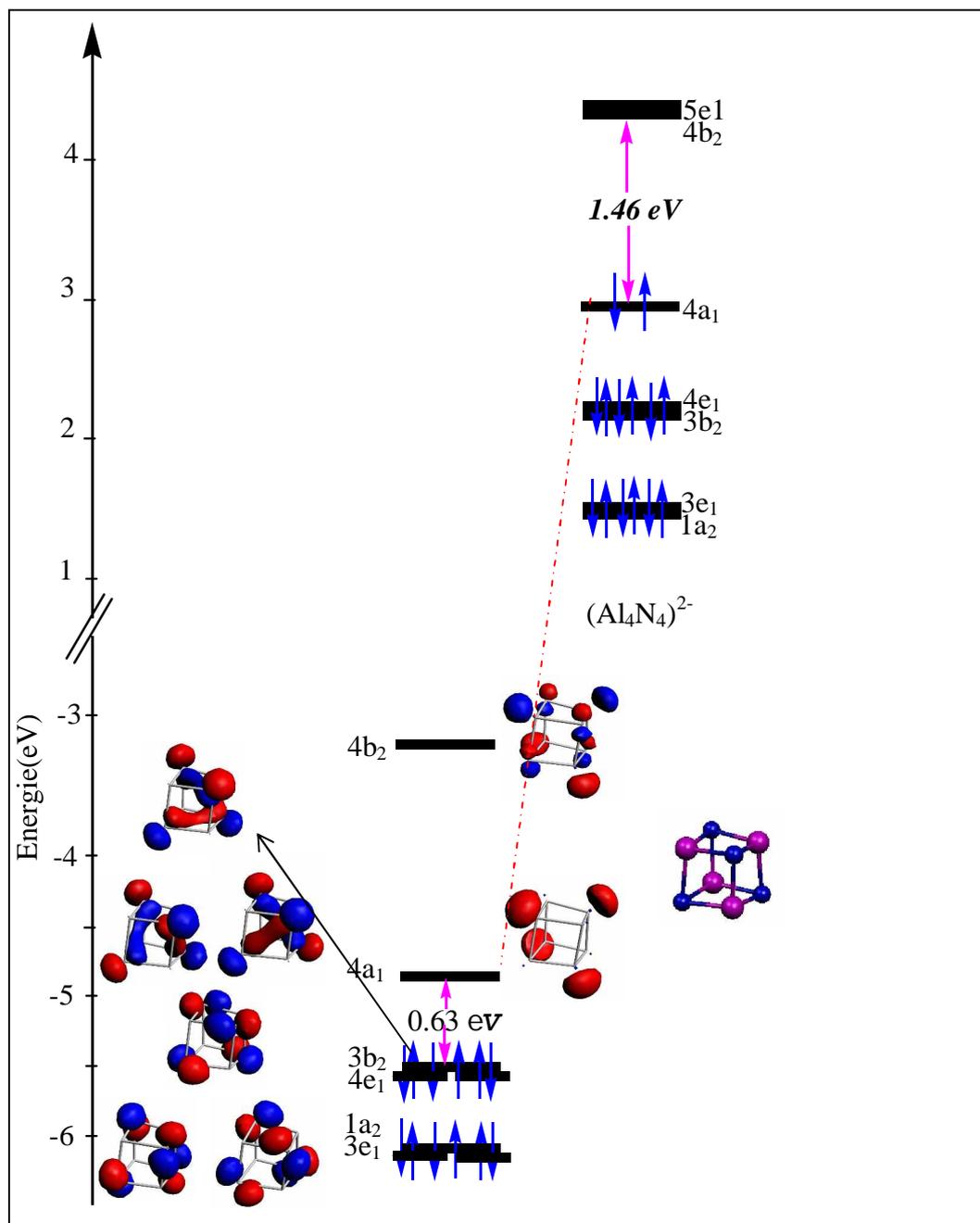


Figure 12 : Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires des composées Al_4N_4 et $(\text{Al}_4\text{N}_4)^{2-}$

III.2-Etude d' Al_5N_3

III.2.1-Etude des isomères les plus stables

Entre 16 isomères d' Al_5N_3 (cf. Annexe B), la structure la plus stable est la molécule plane de symétrie C_{2v} (13a), qui a la forme d'un hexagone Al_3N_3 branché par deux atomes d'aluminium Al sur deux atomes d'azote N. Autres isomères de basse énergie C_{2v} (13b), et C_{2v} (13c) sont situés respectivement à 6.92, et 10.61 Kcal /mole au dessus de (13a).

Les principales données structurales et électroniques correspondant à la géométrie 13a sont illustrées dans le tableau 8.

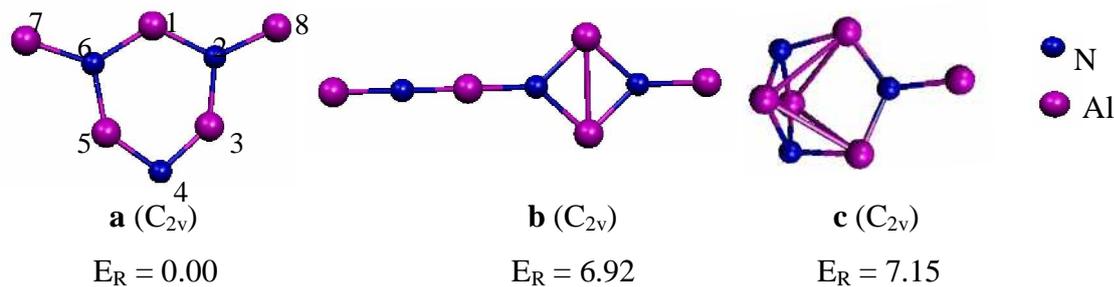


Figure 13 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_5N_3

Tableau 8 : Principales données énergétiques et structurales calculées pour la géométrie Al_5N_3 (13a)

Energie de liaison (eV)	Ecart HOMO-LUMO	Les distances (Å)		Les angles (°)	
-42.07	1.14	Al_1-N_2	1.830	$N_2-Al_1-N_6$	122.3
		Al_3-N_2	1.809	$Al_1-N_2-Al_3$	111.0
		Al_3-N_4	1.735	$N_2-Al_3-N_4$	136.4
		Al_8-N_2	1.824	$Al_3-N_4-Al_5$	102.9
		Al_1-Al_3	3.000	$Al_1-N_2-Al_8$	129.6
		Al_3-Al_5	2.713	/	/
		Al_3-Al_8	3.137	/	/

III.2.2-Diagramme des OM

Le diagramme énergétique d'orbitales moléculaires de cluster Al_5N_3 est représenté sur la figure 14. L'HOMO $7a_1$ d' Al_5N_3 est principalement localisée sur les atomes d'aluminium du cycle (interaction de mélange sp). L'HOMO-1 $5b_2$ est localisé majoritairement sur les atomes d'aluminium Al_8 et Al_7 (participation de 61.42 % $3s$ et 13.22 % $3p_y$), avec contribution minoritaire d'azote (14.39 % p_y). L'HOMO-3 est de caractère π , confirme la présence d'une double liaison Al-N. Les autres OM de niveaux inférieurs sont localisés sur les atomes d'azote. Ce qui concerne les OM vacantes sont localisés sur l'aluminium

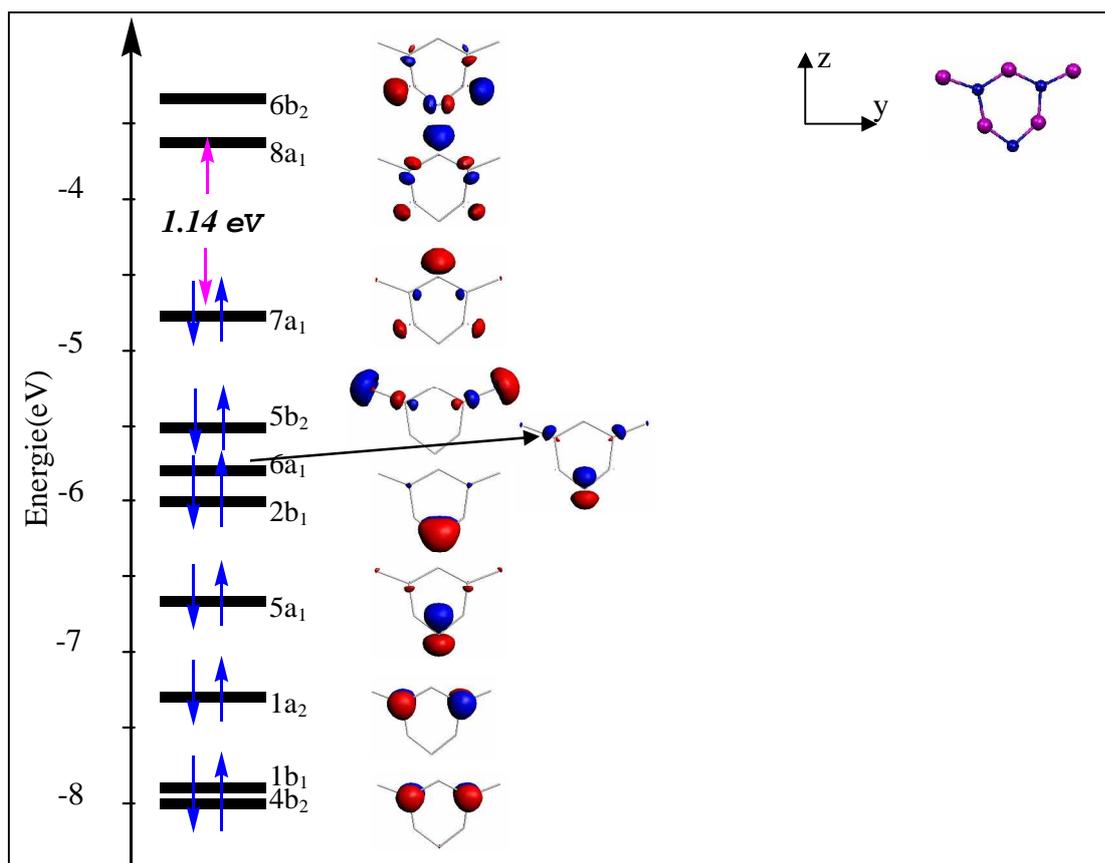


Figure 14 : Diagramme énergétique d'orbitales moléculaire du cluster Al_5N_3

III.3-Etude d' Al_3N_5

III.3.1 - Etude des isomères les plus stables

Parmi 20 isomères d' Al_3N_5 optimisés (*cf.* Annexe C), la structure la plus stable est la molécule plane de symétrie C_{2v} (15a); qui a la forme d'un hexagone Al_3N_3 branché par la molécule N_2 sur un atome d'aluminium Al. Autres isomères de basse énergie C_s (15b), C_{2v} (15c), et C_{3v} (15d) sont situés respectivement 17.99, 20.75 et 22.14 kcal/mole au dessus de (15a). Les structures qui ont plus d'une entité N_2 sont défavorable énergétiquement. Les principales données structurales et électroniques calculées pour la géométrie 15a sont reportées dans le tableau 9.

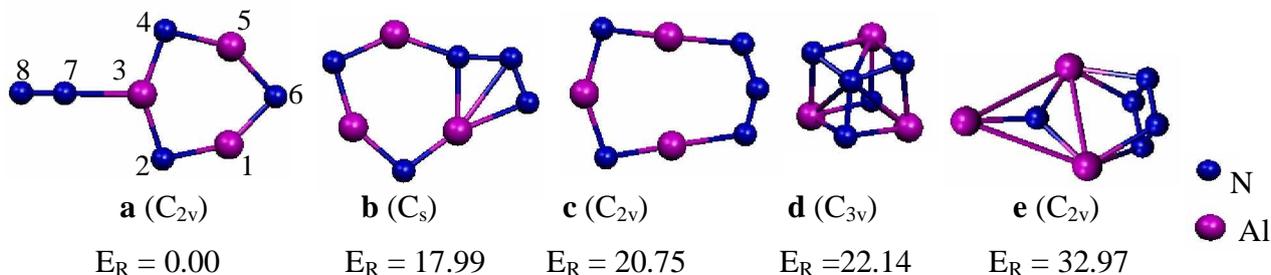


Figure 15 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_3N_5

Tableau 9 : Principales données énergétiques et structurales calculées pour la géométrie Al_3N_5 (15a)

Energie de liaison (eV)	Ecart HOMO-LUMO	Les distances (Å)		Les angles (°)	
-51.43	1.38	$\text{Al}_1\text{-N}_6$	1.748	$\text{Al}_5\text{-N}_6\text{-Al}_1$	94.0
		$\text{Al}_1\text{-N}_2$	1.751	$\text{N}_6\text{-Al}_1\text{-N}_2$	145.7
		$\text{Al}_3\text{-N}_2$	1.753	$\text{Al}_1\text{-N}_2\text{-Al}_3$	95.9
		$\text{Al}_3\text{-N}_7$	1.987	$\text{N}_2\text{-Al}_3\text{-N}_4$	142.9
		$\text{N}_7\text{-N}_8$	1.104	$\text{Al}_3\text{-N}_7\text{-N}_8$	180.0
		$\text{Al}_3\text{-Al}_5$	2.602	/	/
		$\text{Al}_1\text{-Al}_5$	2.557	/	/

III.3.2-Diagramme des OM

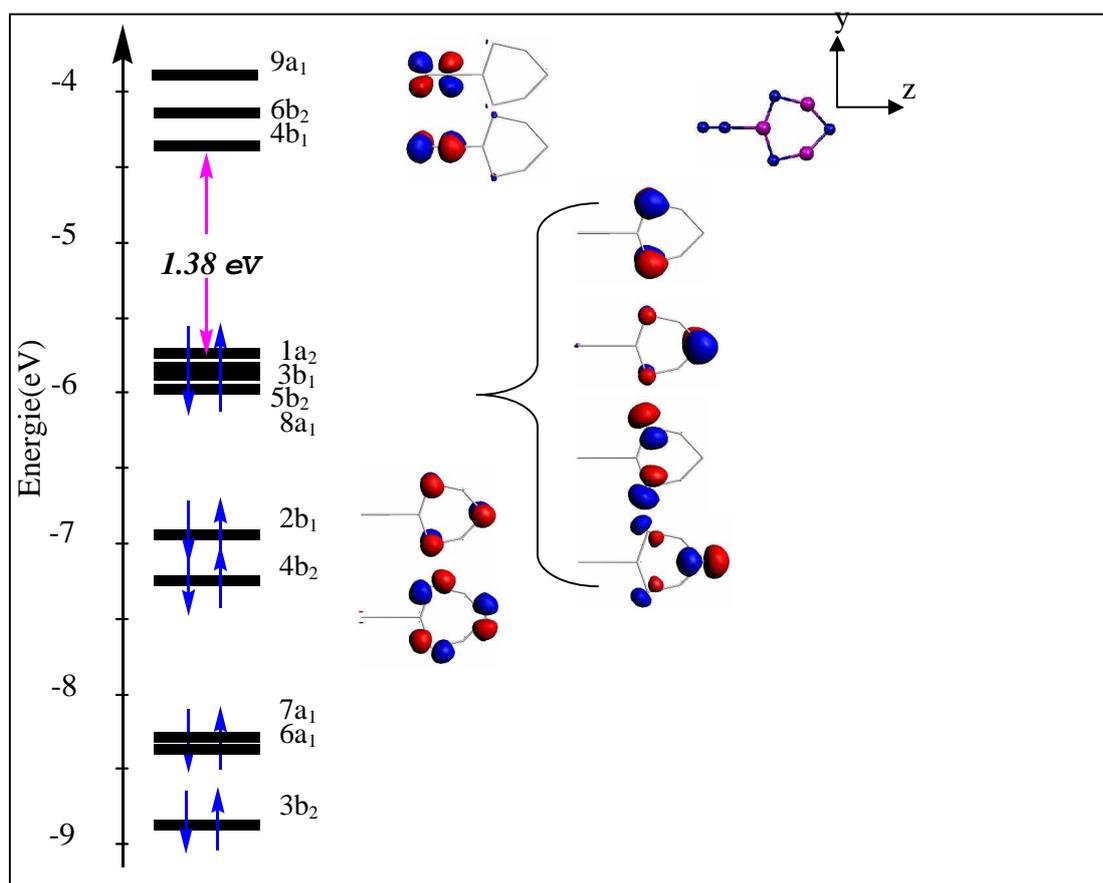


Figure16 : Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires du cluster Al_3N_5

Le diagramme énergétique d'orbitales moléculaires de cluster Al_3N_5 est représenté sur la figure 16. La HOMO $1a_2$ est contenu les orbitales p_x dehors de plan, inclus 81.41% les orbitales p_x d'azote avec une contribution de 9.49 % de p_x d'aluminium. On constate que les OF occupés sont de type π La LUMO et LUMO+1 sont de type π^* sur l'azote.

III.4-Etude d'Al₆N₂

III.4.1- Etude des isomères les plus stables

Entre 17 isomères d'Al₆N₂ optimisés (cf. Annexe D), la structure la plus stable est la molécule de symétrie C_{2h} (17a); qui a la forme d'un octaèdre Al₆, dont ses deux faces opposées sont couvertes par deux atomes d'azote N. Autres isomères de basse énergie C_s (17b), et C_{2v} (17c) sont situés respectivement 10.61, et 20.98 Kcal/mole au dessus de (17a). Des études précédentes effectuées par L.Guo et al. [14] montre avec la méthode DFT/B3LYP/TZP que la structure la plus stable est la forme plane de symétrie C_{2v} (17c). Les principales données structurales et électroniques calculées pour la géométrie 17a sont reportées dans le tableau 10.

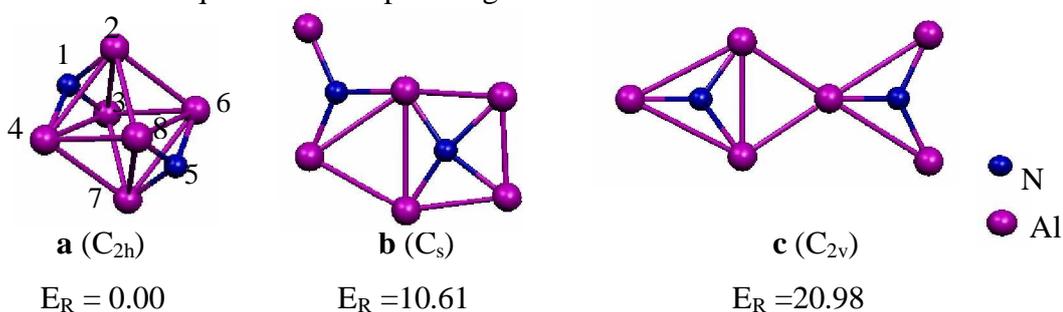


Figure 17 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al₆N₂

Tableau 10 : Principales données énergétiques et structurales calculées pour la géométrie Al₆N₂ (17a)

Energie de liaison (eV)	Ecart HOMO-LUMO	Les distances (Å)		Les angles (°)	
		-36.56	1.76	Al ₂ -N ₁	1.841
		Al ₃ -N ₁	1.843	/	/
		Al ₂ -Al ₃	2.931	/	/
		Al ₃ -Al ₇	2.768	/	/

III.4.2-Diagramme des OM

Le diagramme d'orbitales moléculaires du composé Al₆N₂ est représenté sur la figure 18. La HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 sont principalement localisées sur les atomes d'Aluminium, avec une petite contribution de caractère s sur N. La LUMO et les niveaux supérieurs sont majoritairement localisés sur les atomes d'aluminium.

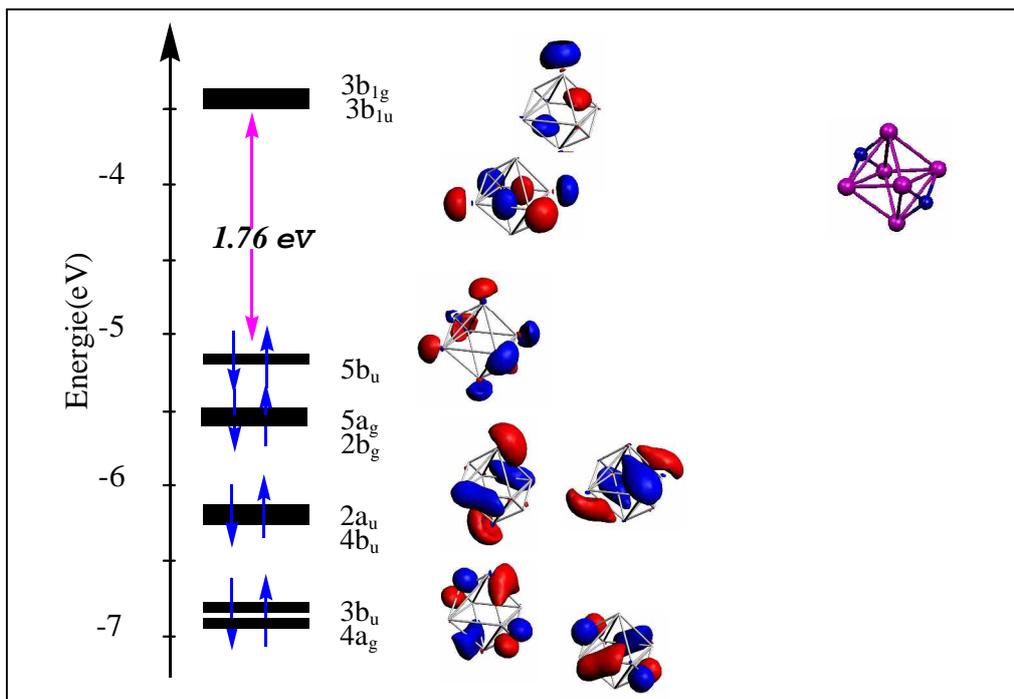


Figure 18 : Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires du cluster Al_6N_2

III.5-Etude d' Al_2N_6

III.5.1- Etude des isomères les plus stables

Parmi 20 isomères d' Al_2N_6 optimisés (*cf.* Annexe E), la structure la plus stable est la molécule plane de symétrie C_s (19a). Autres isomères de basse énergie D_{2h} (19b), et C_s (19c) sont situés 3.69, et 11.07 Kcal/mole au dessus de (19a) respectivement

Les géométries qui contiennent les cycles N_n ($n > 3$) énergétiquement sont défavorable.

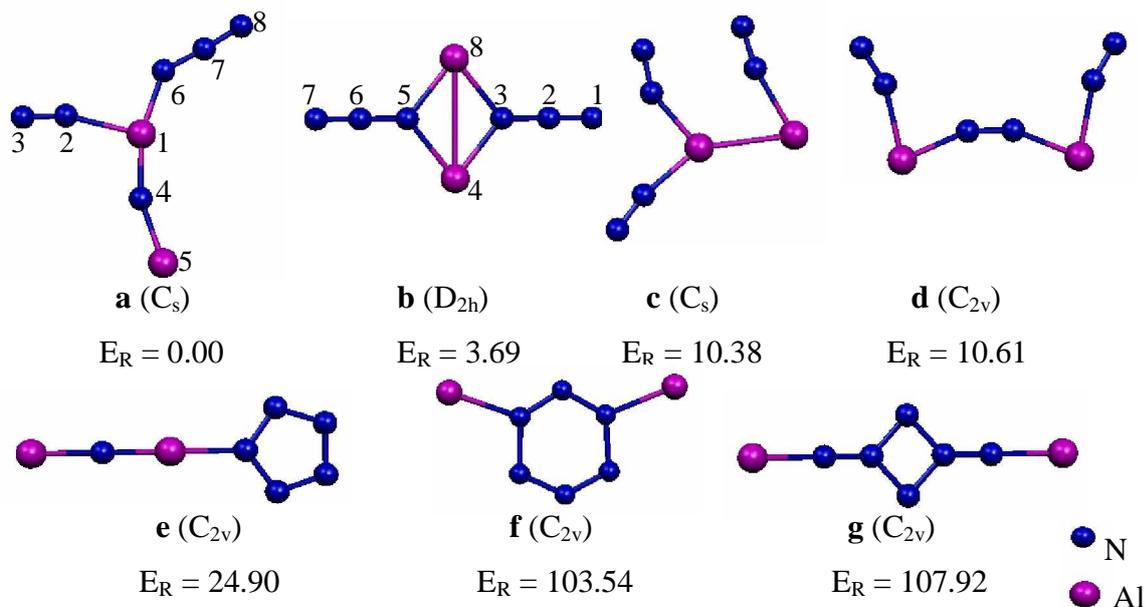


Figure 19 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_2N_6

Tableau 11: Principales données énergétiques et structurales calculées pour la géométrie Al_2N_6 (19a et 19b)

	Energie de liaison (eV)	Ecart HOMO-LUMO	Les distances (Å)		Les angles (°)	
Al_2N_6 (19a)	-57.08	0.77	$\text{Al}_1\text{-N}_2$	2.002	$\text{N}_6\text{-Al}_1\text{-N}_2$	94.9
			$\text{N}_2\text{-N}_3$	1.109	$\text{N}_6\text{-Al}_1\text{-N}_4$	161.5
			$\text{Al}_1\text{-N}_6$	1.773	$\text{N}_2\text{-Al}_1\text{-N}_4$	103.6
			$\text{Al}_1\text{-N}_4$	1.684	$\text{N}_8\text{-N}_7\text{-N}_6$	176.4
			$\text{Al}_5\text{-N}_4$	1.758	$\text{N}_7\text{-N}_6\text{-Al}_1$	137.7
			$\text{N}_6\text{-N}_7$	1.211	$\text{Al}_1\text{-N}_4\text{-Al}_5$	160.6
			$\text{N}_7\text{-N}_8$	1.139	$\text{Al}_1\text{-N}_2\text{-N}_3$	163.8
Al_2N_6 (19b)	-56.92	2.18	$\text{N}_1\text{-N}_2$	1.139	$\text{N}_1\text{-N}_2\text{-N}_3$	180.0
			$\text{N}_2\text{-N}_3$	1.222	$\text{Al}_8\text{-N}_3\text{-Al}_4$	104.6
			$\text{Al}_4\text{-Al}_8$	3.182	$\text{N}_3\text{-Al}_4\text{-N}_5$	75.4
			$\text{Al}_4\text{-N}_3$	2.011	/	/

III.5.2-Diagramme des OM

Le diagramme énergétique d'orbitales moléculaires des isomères d' Al_2N_6 est représenté sur la figure 20. La HOMO d'isomère (19a) majoritairement localise sur l'aluminium (58.92 % de s et 12.81 % p_y). L'HOMO-2 $4a''$ est de type π , confirme l'existence d'une double liaison $\text{Al}_1\text{-N}_4$ (1.684 Å). Les OM $3a'$ et $4a''$ n'ont aucune contribution d'aluminium, présentent les doublets libre sur N_8 et N_6 . La LUMO est une combinaison antiliante des orbitales p_z de N_2 et N_3 de type π^* , localise sur les atomes d'azotes.

Les orbitales frontières d'isomère (19b) HOMO, HOMO-1 sont localisées sur les atomes d'aluminium, tel que HOMO-1 ($5a_{1g}$) est une orbitale non liante a le caractère s de l'aluminium, la LUMO+1 est une orbitale p_z d'Al. Les autres OM occupées sont des combinaisons non liantes ou liantes développées sur les atomes d'azote.

L'oxydation d' Al_2N_6 vers $(\text{Al}_2\text{N}_6)^{2+}$ conduit à la stabilisation de tous les niveaux énergétiques des OM par rapport à ceux d' Al_2N_6 (figure 20), et encore au dépeuplement de l'OM $3b_{2u}$. La valeur - 36.96 eV de l'énergie de liaison de $(\text{Al}_2\text{N}_6)^{2+}$ est plus grande que celle du composé neutre. Lorsqu'on enlève deux électrons, les liaisons A-N diminuent de 2.01 à 1.91 Å. La population de recouvrement de liaison Al-N augmente de 0.052 à 0.1649. Cette augmentation est tout à fait en accord avec le raccourcissement de la liaison Al-N.

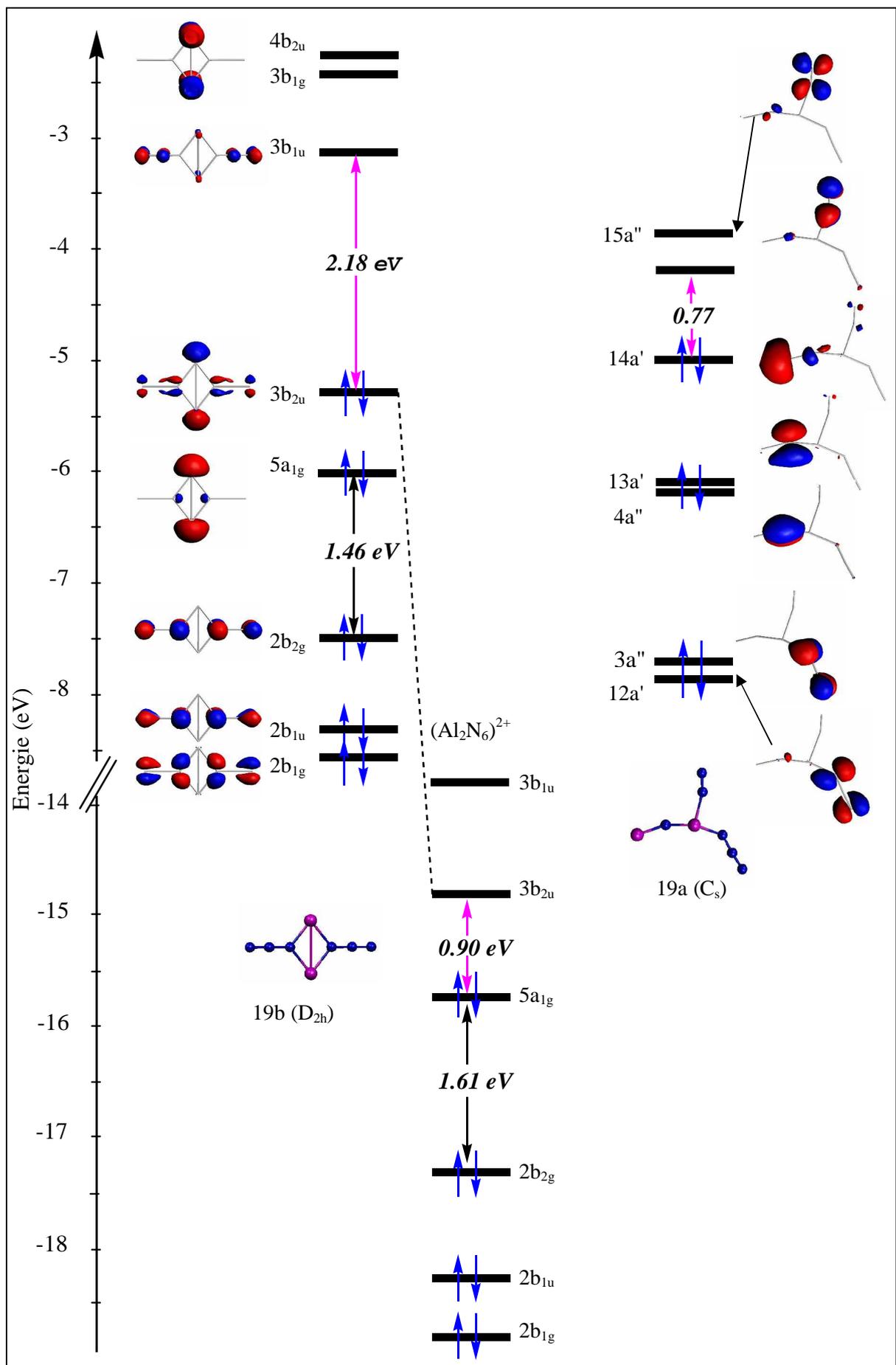


Figure 20. Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires des isomères Al_2N_6

III.6.1- Etude des isomères les plus stables

Entre 6 isomères d'Al₇N (figure 21), la structure la plus stable est la molécule de symétrie C_s (21a). Autres isomères de basse énergie C_s (21b), et C_{2v} (21c) sont situés 10.61, et 20.98 Kcal/mole au dessus de (16a) respectivement.

Leskiw et al [6], Zhen et al [21], et L.Guo et al [14] ont prévu après un calcul avec la méthode DFT/B3LYP/TZP que l'état fondamentale est la structure C_s (21a) qui est en accord avec nos résultats. Après l'exploration d'autres possibilités structurales, on constate que l'atome d'azote préfère d'être piéger entre les atomes d'aluminium.

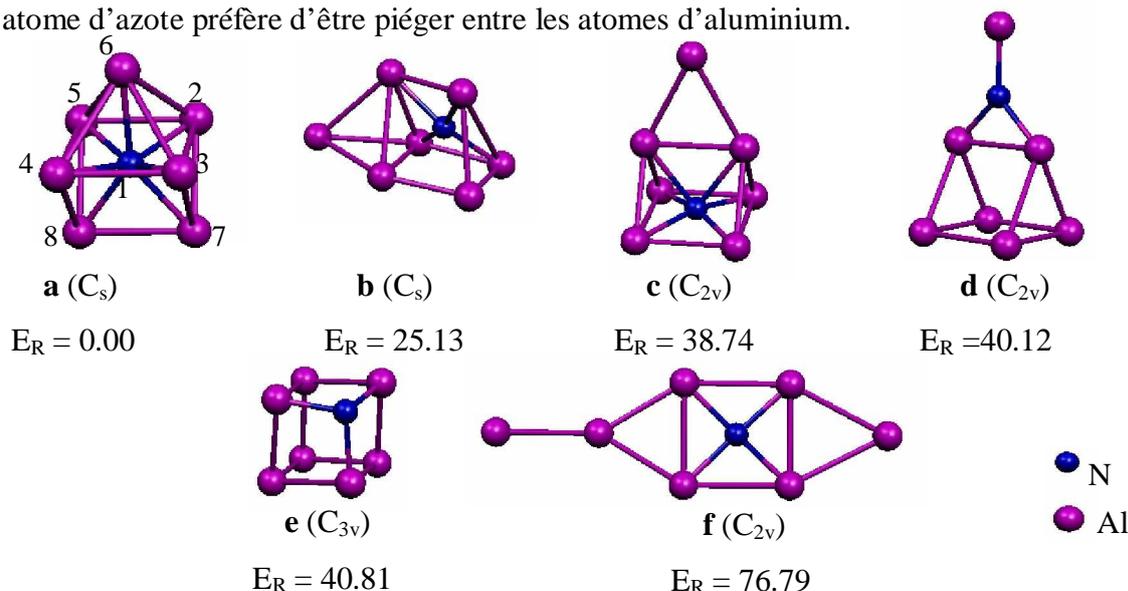


Figure 21 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al₇N

Tableau 12: Principales données énergétiques et structurales calculées pour la géométrie Al₇N (21 a)

Energie de liaison (eV)	Ecart HOMO-LUMO	Les distances (Å)		Les angles (°)	
		-36.56	1.76	Al ₂ -Al ₅	2.614
		Al ₂ -Al ₃	3.016	Al ₃ -Al ₂ -Al ₅	90.0
		Al ₇ -Al ₈	2.583	Al ₆ -N ₁ -Al ₂	78.2
		Al ₆ -N ₁	2.169	Al ₆ -N ₁ -Al ₇	141.9
		Al ₂ -N ₁	2.044	/	/

III.7-Etude d'AlN₇

III.7.1- Etude des isomères les plus stables

Parmi 17 isomères d'AlN₇ optimisées (cf. Annexe F), la structure la plus stable est le composé de symétrie C_s (22a). Autres isomères de basse énergie C_{2v} (22b), C_s (22c) et C_{3v} (22d) sont situés 21.67, 63.64 et 66.41 kcal/mole au dessus de (22a) respectivement.

Les géométries qui contiennent les cycles N_n (n>3) énergétiquement sont défavorables

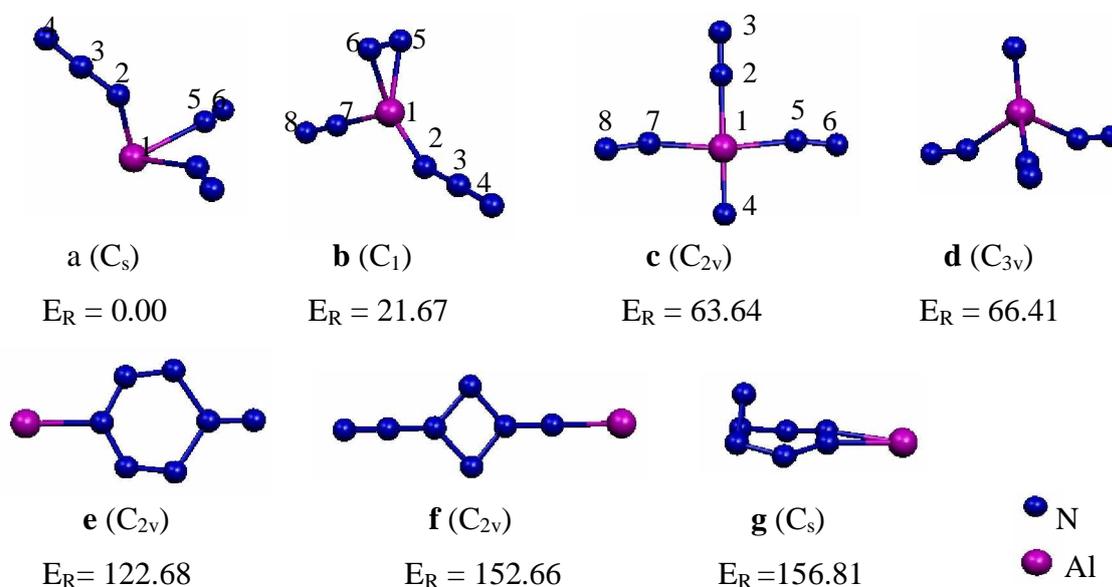


Figure 22 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'état fondamental des isomères du cluster AlN₇

Les principales données structurales et énergétiques calculées pour les isomères d'AlN₇ sont reportées dans le tableau 13. Les distances calculées montrent que la valeur d'Al-N comprise entre 1.75 et 2.28 Å.

III.7.2-Diagramme des OM

Le diagramme énergétique moléculaire des isomères d'AlN₇ (22a, 22b et 22c) est représenté sur la figure 23. L'écart énergétique HOMO-LUMO de l'isomère (22a) est 2.06 eV, la HOMO majoritairement localise sur l'aluminium, La LUMO est de type π*, localise sur les atomes d'azotes.

Comme on peut le voir sur le diagramme (figure 23), la HOMO de l'isomère (22b) est situé au milieu d'un important écart énergétique séparant les niveaux occupés des autres niveaux vacants. Ceci suggère que cette géométrie moléculaire pourrait être stable avec deux électrons moins. L'oxydation d'AlN₇ vers (AlN₇)²⁺ conduit à la stabilisation de tous les niveaux énergétiques des OM par rapport à ceux d'AlN₇ (figure 23). La valeur - 41.90 eV de

l'énergie de liaison de $(\text{AlN}_7)^{2+}$ est plus grande que celle du composé neutre. Lorsqu'on enlève deux électrons, la géométrie du composé modifié et les liaisons d'Al-N augmentent.

L'HOMO et l'HOMO-2 de l'isomère 22c sont localisées particulièrement sur l'atome N_6 , ont le caractère non liante, leurs contributions sont respectivement 61.27 % p_y et 69.05 % p_z . L'HOMO-1 est une orbitale liante de type π (49.53 % p_x de N_4 et 26.68 % p_x d'Al). La LUMO est une orbitale antiliante de type π^* développée sur les atomes d'azote.

Tableau 13: Principales données énergétiques et structurales calculées pour les géométries des isomères d' AlN_7 les plus stables

AlN_7		22a (C_s)	22b (C_1)	22c (C_{2v})
Energie de liaison totale (eV)		-62.88	-61.94	-60.12
Ecart énergétique HOMO-LUMO (eV)		2.06	0.87	0.51
Energie relative (kcal/mole)		0.00	21.67	63.64
$\text{Al}_1\text{-N}_2$		1.833	1.745	1.903
$\text{Al}_1\text{-N}_5$		2.281	1.897	1.945
$\text{N}_2\text{-N}_3$		1.205	1.205	1.122
$\text{N}_3\text{-N}_4(\text{Al}_1\text{-N}_4)$		1.145	1.141	1.714
$\text{N}_5\text{-N}_6$		1.107	1.202	1.118
Les charges nettes	Al_1	0.4300	0.8319	0.7408
	N_2	-0.4491	-0.4670	-0.1109
	N_3	0.2078	0.2310	0.0450
	N_4	-0.1842	-0.1530	-0.5638
	N_5	-0.495	-0.1740	-0.0900
	N_6	0.0436	-0.1530	0.0345

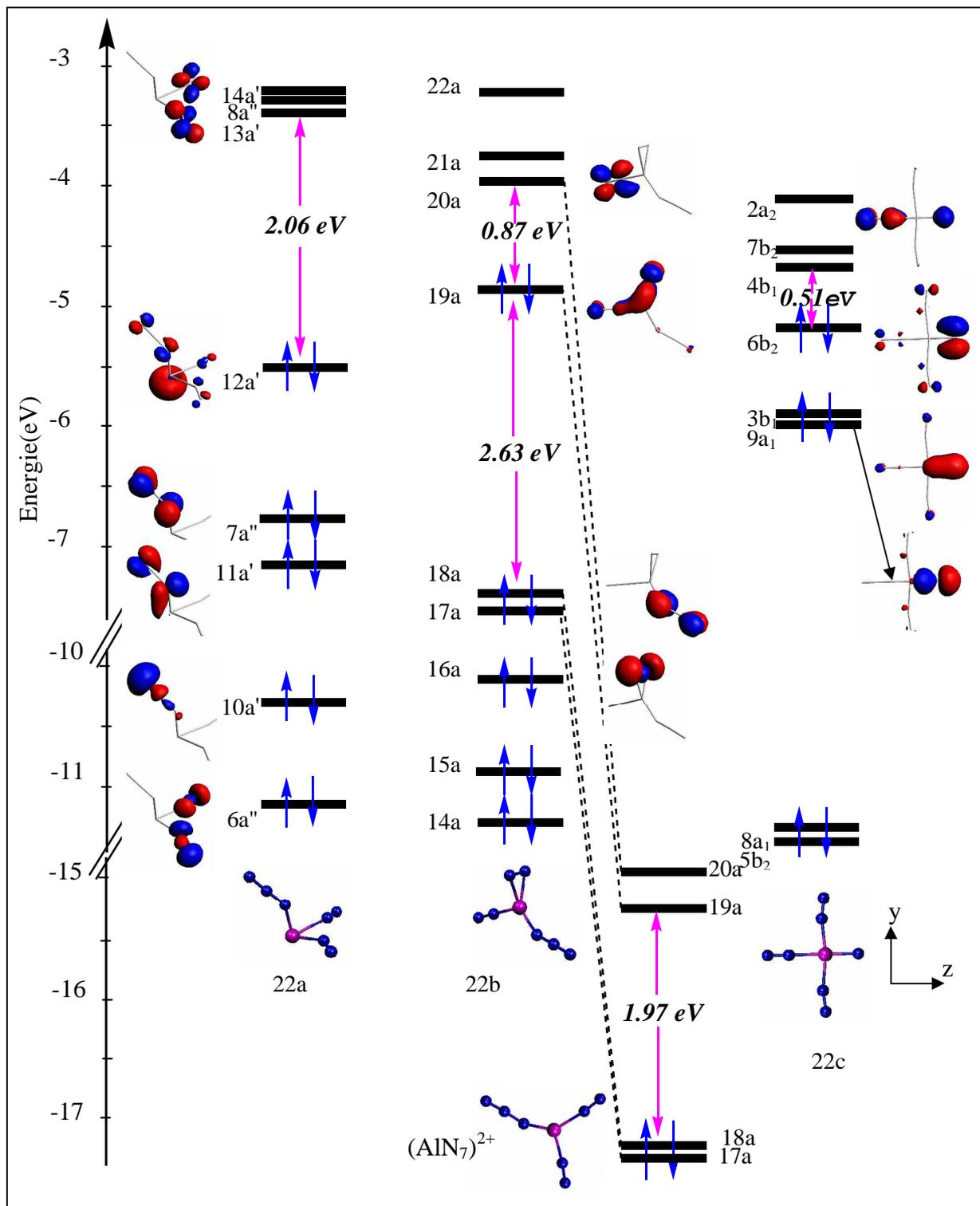


Figure 23 : Diagramme énergétique d'orbitales moléculaire des isomères d 'AlN₇

III.8 -L'analyse des charges de Mulliken

Nous pouvons remarqués de l'analyse des résultats du tableau 14, que l'atome d'azote dans tous les composés étudié possède une charge négative, confirmé leur électronégativité devant l'aluminium.

Tableau 14 : Charges Nettes des différents composés Al_nN_m ($n+m=8$)

Al_4N_4 D_{2d} (11a)	Al_5N_3 C_{2v} (13a)	Al_3N_5 C_{2v} (15a)	Al_6N_2 C_{2h} (17a)	Al_2N_6 D_{2h} (19b)	Al_2N_6 C_s (19a)	Al_7N C_s (21a)
N= -0.932 Al= 0.932	$Al_1= 0.831$ $N_2= -1.148$ $Al_3= 0.759$ $N_4= -0.863$ $Al_8= 0.404$	$Al_1= 0.858$ $N_2= -0.875$ $Al_3= 0.829$ $N_6= -0.870$ $N_7= 0.002$ $N_8= 0.072$	$N_1= -0.9275$ $Al_2= 0.3095$ $Al_3= 0.3090$	$N_1= -0.131$ $N_2= 0.275$ $N_3= -0.573$ $Al= 0.429$	$Al_1= 0.921$ $N_2= -0.029$ $N_3= 0.067$ $N_4= -0.862$ $Al_5= 0.291$ $N_6= -0.478$ $N_7= 0.232$ $N_8= -0.141$	$N_1= -1.129$ $Al_2= 0.163$ $Al_3= 0.165$ $Al_6= 0.087$ $Al_7= 0.192$

IV-Conclusion

Ü L'étude de la structure moléculaire et électronique des clusters mixtes d'aluminium d'azote Al_nN_m ($n+m=6$ et 8) a permis de distinguer les types suivantes de composés :

- Al_nN_m avec $n=m$.
- Al_nN_m avec $n>m$.
- Al_nN_m avec $n<m$.

Ü Les configurations de l'état fondamental de la majorité des clusters qui nous avons étudiés, présentent des structures plane.

Ü Les composés de type Al_nN_m avec $n \geq m$, ne préfèrent pas la présence des liaisons N-N.

Ü les liaisons alternées aluminium-azote jouent un rôle cruciale dans les clusters de type Al_nN_m ($n=m$), ce dernier montre également une tendance vers les structures tridimensionnelles.

Ü L'étude de Al_nN_m ($n>m$) montre que les atomes d'azote préfèrent d'être piéger entre les atomes d'aluminium; et ne pas sur la périphérie de la molécule.

Ü Dans les clusters Al_nN_m avec $n<m$, les entités N_2 et N_3 sont toujours un arrangement dominant dans leurs configurations structurales. L'existence de cycle N_n ($n=4-7$) est défavorable, à l'exception de AlN_5 .

Ü L'étude d'orbitales moléculaires des clusters d'aluminium d'azote de l'état fondamentale montre que:

- Les OF (HOMO/LUMO) d' Al_nN_m ($n \neq m$) sont développées sur les atomes d'aluminium, à l'exception d' Al_3N_5 .
- Les OF occupées d' Al_nN_m ($n=m$) sont développées sur les atomes d'azote.

V- Références

1. (a) L.M. Sheppard, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 69 (1990) 1801.
(b) F.A. Ponce, D.P. Bour, *Nature* 386 (1997) 351.
(d) F.J. Moura, R.J. Munz, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2425.
(e) S.M. Bradshaw, J.L. Spicer, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2293.
2. A.Lester, M. Zhou, G.V. Chertihin, W.D. Bare, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 1656.
4. A.Y. Timoshkin; H. F. Bettinger; H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 5668.
4. G. Meloni and K.A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 10978.
4. L. Andrews, M. Zhou, G. V. Chertihin, W. D. Bare, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 1656.
5. B. D. Leskiw, A. W. Castleman, Jr.; C. Ashman, S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 1165.
7. B. H. Boo, Z. Liu, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 1250.
8. C. Chang, A.B.C. Patzer, E. Sedlmayr, T. Steinke, D. Sülzle, *Chem. Phys.* 271 (2001) 283.
9. A.K. Kandalam, R. Pandey, M.A. Blanco, A. Costales, J.M. Recio, J.M. Newsam, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4361.
10. A. Costales, A.K. Kandalam, A.M. Pendás, M.A. Blanco, J.M. Recio, R. Pandey and M.A. Blanco, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4368.
11. J.J. BelBruno, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 795.
12. H.-S. Wu, F.-Q. Zhang, X.-H. Xu, C.-J. Zhang, H.-J. Jiao, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 204.
13. R.W. Grimes, *Philos. Mag. B* 79 (1999) 407.
14. L. Guo, H-s Wu, Z-h Jin, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 677 (2004) 105.
15. A.K. Kandalam, M. A. Blanco, R. Pandey, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6080.
16. Y. Qu, X. Bian, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61 (2005) 1877.
17. K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
18. (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.

- (b) G. te Velde, E. J. Baerends. *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
19. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian98*, Revision A., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
 20. D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics (75th ed.), CRC Press, Florida (1995).
 21. S. K. Nayak, S. N. Khana, P. Jena, *Phys. Rev. B* 5 (1998) 3787.
 22. Z-Y Jiang, W-J Ma, H-S Wu and Z-H Jin, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 678 (2004) 123.
 23. R.C. Weast (Ed.), CRC Handbook of chemistry and Physics, (53rd ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1973.
 24. A.K. Kandalam, M. A. Blanco, R. Pandey, *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 1945.
 25. A. Costales, A. K. Kandalam, R. Pandey, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4508.
 26. J.D. Simmons, J.K. McDonald, *J. Mol. Spec.* 41 (1972) 584.
 27. ADF version 2006.01, *Theoretical Chemistry* Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.

Chapitre III

Etude de l'hydrogénation des clusters d'aluminium -azote

I-Etude de l'hydrogénation d' Al_2N_2

I.1- Etude du cluster Al_2N_2

Belbruno [1] a étudié six possibilités géométriques du cluster Al_2N_2 , et trouvé que la structure de basse énergie correspond à la forme de losange ; dans laquelle les atomes d'azote se trouvent le long de l'axe court (figure1). A partir de ces résultats, et utilisant les paramètres structurales; nous avons fait une optimisation géométrique pour Al_2N_2 avec notre méthode de calcul. Le tableau 1 ressemble une comparaison de paramètres géométriques et charges atomiques de Mulliken du cluster Al_2N_2 , avec deux méthodes étudiés DFT/LDA/TZP (nos calculs), et DFT/B3LYP/TZP. La longueur de liaison de N-N (1.261 Å) est environ 0.15 Å plus grande que celle de la molécule N_2 (1.0976 Å) [2], correspondant à la double liaison N-N. La longueur de la liaison Al-N (2.022 Å) est encore plus longue que celle de la littérature [2,3].

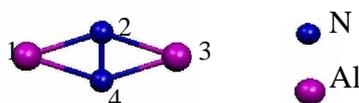


Figure 1: Structure moléculaire optimisée du cluster Al_2N_2 de symétrie D_{2h}

Tableau 1 : Paramètres géométriques et charges atomiques de Mulliken d' Al_2N_2

		Belbruno [1]	Nos calculs
méthode		DFT/B3LYP/TZP Le code (ADF 2.3.0) [4]	DFT/LDA /TZP
Al-N (Å)		2.087	2.022
N-N (Å)		1.278	1.261
Al-N-Al (°)		144.3	143.7
N-Al-N (°)		35.7	36.3
Charges nettes de Mulliken	N	- 0.37	- 0.3489
	Al	+0.37	+ 0.3489

I.2-Diagramme des OM

Le diagramme énergétique d'orbitales moléculaire de cluster Al_2N_2 est représenté sur la figure 2. L'HOMO est une orbitale π^* N-N combinée d'une manière liante avec les orbitales p d'atomes d'aluminium Al. L'HOMO-1 est une liaison π liante N-N et antiliante Al-N, située juste au dessous de la HOMO. L'OM de symétrie $1b_{1u}$ est une orbitale liante de type π présente l'existence de la double liaison N-N. La LUMO est une orbitale à caractère π antiliante, localisée sur les atomes d'azote du cluster.

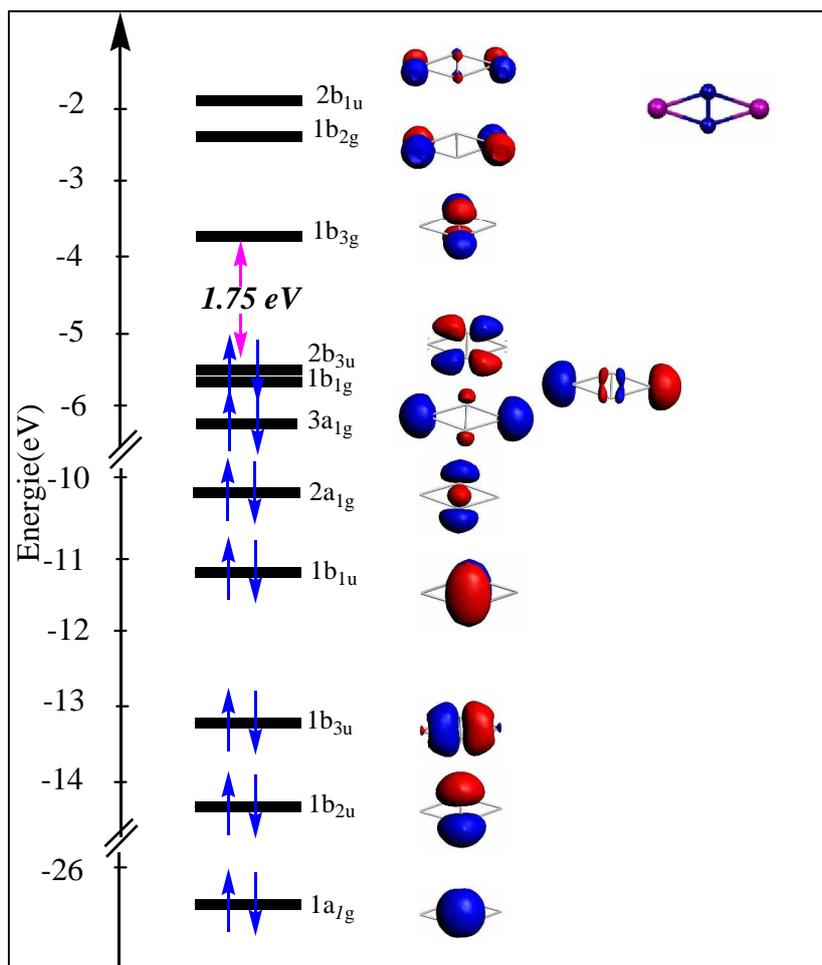


Figure 2 : Diagramme d'OM du cluster Al_2N_2

I.3-Etude des isomères d' $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$

Les calculs qui ont été effectués par L.Guo et al [5] suggèrent que l'hydrogène dans leur interaction avec Al_2N_2 favorise les sites d'azote. Pour notre part, nous avons effectué un calcul sur $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$, dont les deux hydrogènes prennent différentes positions (voir la figure 3), et calculé les énergies de liaison totale et l'écart énergétique HOMO-LUMO. L'isomère $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$ de configuration *syn*, et symétrie C_{2v} (3a) est plus favorable par 11.30 kcal/mole par rapport à la configuration *anti* de symétrie C_{2h} (3b), et par 22.60 kcal/mole par rapport à la forme de C_{2v} avec deux atomes H sur le sommet d'aluminium (3d). L'énergie de liaison de 2H sur Al_2N_2 est -8.61 eV. Les géométries optimisées d' $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$ les plus stables sont en accord avec les résultats théoriques obtenus.

Le tableau 2 regroupe les résultats de calcul sur les principales données électronique et structurales correspondants aux géométries optimisées d' $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$. La comparaison de paramètres géométriques d' Al_2N_2 avec celles d' $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$, nous révèle le changement dans la zone d'hydrogénation, dont la longueur de liaison Al-N diminue légèrement de 2.022 Å vers

1.986 Å (3a), 2.010 Å (3b) et 1.936 Å (3c). L'allongement de N-N (1.50 Å), indique la perte de la double liaison. L'effet de l'hydrogénation sur (N, N) se traduit par l'augmentation de la valeur de l'angle Al-N-Al, et par conséquent diminution de l'angle N-Al-N. Les valeurs des liaisons N-H et Al-H sont respectivement de 1.03-1.04 Å et 1.59 Å.

Les charges des clusters Al_2N_2 et $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$ sont données dans le tableau 2. L'analyse des charges nettes de Mulliken des atomes d' Al_2N_2 et celles d' $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$ (3a, 3b et 3c) montre un transfert de charge d'aluminium vers l'hydrogène lors l'interaction avec l'aluminium Al.

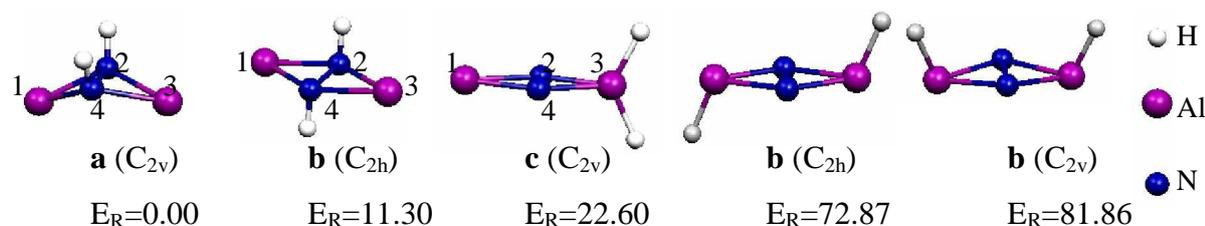


Figure 3 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$

Tableau 2: Principales données calculées pour les géométries optimisées d' $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$

Composé		Al_2N_2 (D_{2h})	$\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$ (C_{2v}) 3a	$\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$ (C_{2h}) 3b	$\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$ (C_{2v}) 3c
Ecart énergétique HOMO-LUMO		1.75	2.75	2.62	1.87
Energie de liaison totale (eV)		-21.18	-29.94	-29.45	-28.96
Energie de liaison de H (eV)		/	-8.61	-8.60	-7.03
Les distances (Å)	$\text{Al}_1\text{-N}_2$	2.022	1.986	2.010	2.020
	$\text{Al}_2\text{-N}_3$	2.022	1.986	2.010	1.936
	$\text{N}_2\text{-N}_4$	1.261	1.503	1.541	1.265
	N-H(Al-H)	/	1.029	1.042	1.588
Les angles (°)	$\text{Al}_1\text{-N}_2\text{-Al}_3$	143.7	119.7	134.9	142.7
	$\text{N}_2\text{-Al}_1\text{-N}_4$	36.3	44.5	45.1	36.5
	$\text{N}_2\text{-Al}_3\text{-N}_4$	36.3	44.5	45.1	38.1
Les charges de Mulliken	N	-0.3489	- 0.5122	- 0.5054	- 0.3595
	Al_3	0.3489	0.3719	0.3595	0.8748
	H	/	0.1403	0.1459	- 0.2623

I.4-Diagramme des OM du cluster $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$

Pour mieux comprendre l'interaction de l'hydrogène avec le composé Al_2N_2 , ainsi que le rôle des orbitales moléculaires d' Al_2N_2 , nous avons construit le diagramme d'interaction

des OM obtenu selon un calcul de fragments, représenté sur les figures 4 et 5. Les fragments considérés sont Al_2N_2 et le ligand $\text{H}\dots\text{H}$. Les OM des fragments, générés au moyen d'un calcul 'single point' sont dessinées de part et d'autre de celles d' $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$. Le ligand $\text{H}\dots\text{H}$ présente par deux orbitales moléculaires, $1\sigma_g$ occupée et $1\sigma_u$ vacante. Sur ces figures nous avons porté, la composition de chaque OM (contribution des OM du fragment H_2).

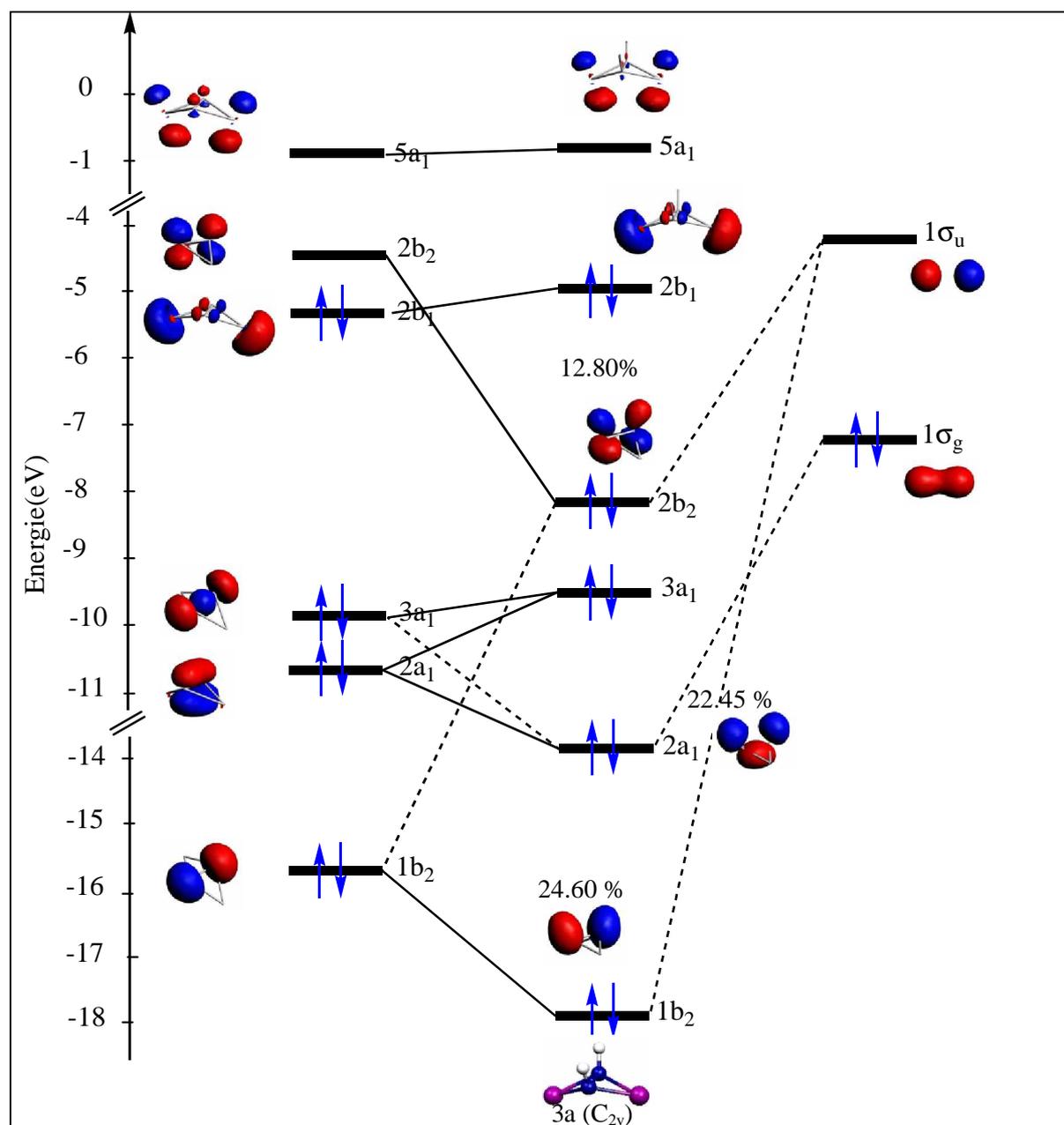


Figure 4 : Diagramme d'interaction des OM du cluster $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$ (3a)

L'analyse du diagramme des OM (figure 4) montre que la HOMO et la LUMO possèdent un caractère d'aluminium majoritaire. L'OM $1b_2$ de très basse énergie, provient d'une interaction liante, entre l'orbitale moléculaire $1b_2$ d' Al_2N_2 et l'orbitale moléculaire $1\sigma_u$. En

outre $2a_1$ résulte d'une interaction liante, au premier ordre, entre l'orbitale moléculaire $2a_1$ de type π et l'orbitale moléculaire $1\sigma_g$, et d'une interaction liante, au second ordre, avec l'orbitale $3a_1$. $2b_2$ résulte d'une interaction liante, au premier ordre, entre l'orbitale moléculaire $2b_2$ de type π^* et l'orbitale moléculaire $1\sigma_u$, et d'une interaction antiliante, au second ordre, avec l'orbitale $1b_2$. Les interactions entre H...H et Al_2N_2 en symétrie C_{2v} qui caractérisent les liaisons N-H, traduites par les OM de symétrie $2a_1$ et $2b_2$, sont de type σ . On peut remarquer que la participation majoritaire de L'OM π^* (La LUMO d' Al_2N_2) dans les interactions Al_2N_2 -hydrogène, permet à $5a_1$ d' Al_2N_2 d'être une LUMO d' $Al_2N_2H_2$, ce qui conduit à un écart énergétique HOMO-LUMO de 2.75 eV plus grand que celui d' Al_2N_2 avant l'hydrogénation.

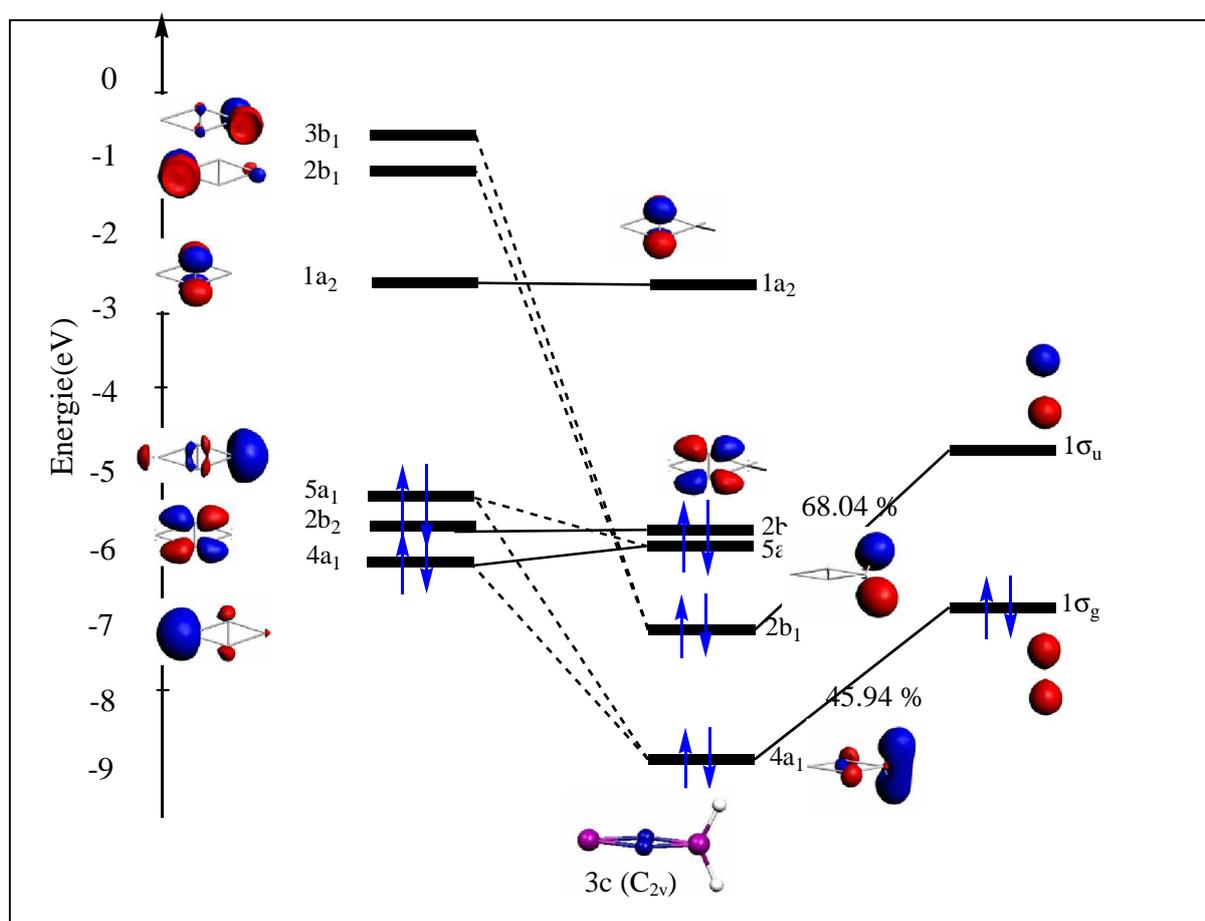


Figure 5 : Diagramme d'interaction des OM du cluster $Al_2N_2H_2$ (3c)

L'analyse du diagramme des OM d' $Al_2N_2H_2$ (figure 5) montre que la LUMO est une orbitale à caractère π^* , localisée sur les atomes d'azote du cluster. Les interactions liantes entre les deux fragments H...H et Al_2N_2 en symétrie C_{2v} qui caractérisent les liaisons Al-H, sont traduites par les OM de symétrie $2b_1$ et $4a_1$. L'OM $2b_1$ traduit l'interaction σ entre $1\sigma_u$ du ligand H_2 d'une manière majoritaire 68 % avec les orbitales vacantes $2b_1$ et $3b_1$ (de type p_x

d'aluminium) du fragment Al_2N_2 . Aussi l'OM $4a_1$, résulte d'une interaction liante, entre l'orbitale moléculaire $1\sigma_g$ et les orbitales moléculaires $5a_1$ et $4a_1$ (de type sp d'aluminium) d' Al_2N_2 . On peut conclure également que les OM caractérisant les liaisons N-H sont situées aux niveaux d'énergies plus basse (jusqu'à -18 eV) que celles caractérisant les liaisons Al-H.

II- Etude de l'hydrogénation des clusters d' Al_nN_m ($n+m=6$)

II.1- Etude de l'hydrogénation d' Al_3N_3

II.1.1- Etude des isomères d' $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_2$

Les calculs qui ont été effectués par L.Guo et al [5] suggèrent que l'hydrogène dans leur interaction avec Al_3N_3 favorise les sites d'azote. Pour notre part, nous avons effectué un calcul sur $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_2$, dont les deux H prennent différentes positions comme montré sur la figure 6, et calculé les énergies de liaison totale et l'écart énergétique HOMO-LUMO. L'hydrogénation au niveau de deux atomes d'azotes voisins N_1 et N_3 (6a) est plus favorable que sur Al et N en position adjacente (6b), opposée (6c), ou sur deux aluminium (6d) respectivement par 24.67, 40.82 et 77.94 kcal/mole. L'énergie de liaison de 2H sur Al_3N_3 est -12.36 eV. C'est la plus grande valeur parmi tous les clusters qui nous avons étudiés. Dans le tableau 3, on a présenté les principales données de calcul.

La comparaison entre les valeurs des liaisons d' Al_3N_3 avec celles d' $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_2$, nous révèle le changement dans la zone d'hydrogénation. L'effet de l'hydrogénation sur (N, N) de l'isomère de symétrie C_{2v} (6a), se traduit par un allongement de 3.60 % de liaisons $\text{Al}_2\text{-N}_1$ et $\text{Al}_6\text{-N}_3$. Pour l'isomère de symétrie C_s (6b), l'effet de l'hydrogénation sur (Al, N) se traduit par une augmentation de 7.53 % de la liaison $\text{Al}_2\text{-N}_1$ (1.752 vers 1.881 Å). La longueur de liaison d'Al-H est de 1.59 Å, et celle de N-H est 1.02 Å.

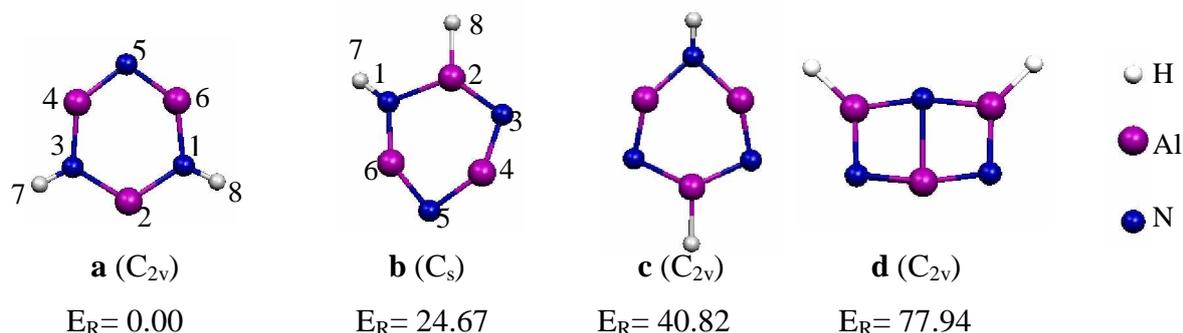


Figure 6 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_2$

II.1.2-Etude des isomères d'Al₃N₃H_p (p=4, 6)

L'optimisation de la géométrie d'Al₃N₃H₄ conduit aux différents isomères selon la position des hydrogènes sur la molécule Al₃N₃ (figure 7). Les paramètres énergétiques et géométriques sont rassemblés dans le tableau 3. La structure de plus basse énergie ressemble à l'isomère de symétrie C_{2v} (7a), a un écart énergétique HOMO-LUMO de 3.36 eV. L'apparition d'une nouvelle liaison Al₃-N₆ de 1.873 Å participe à la stabilisation du composé. Un autre facteur stabilise l'isomère 7a est la distance courte (2.47 Å) d'Al₁-Al₃, comparable à celle de Al₂ (2.46 Å) [6].

L'interaction de six hydrogènes sur Al₃N₃ donne une structure de symétrie D_{3h} (7d) d'être stable, a un écart HOMO-LUMO très important de 5.14 eV. L'effet de l'hydrogénation se traduit par l'augmentation des liaisons Al-N.

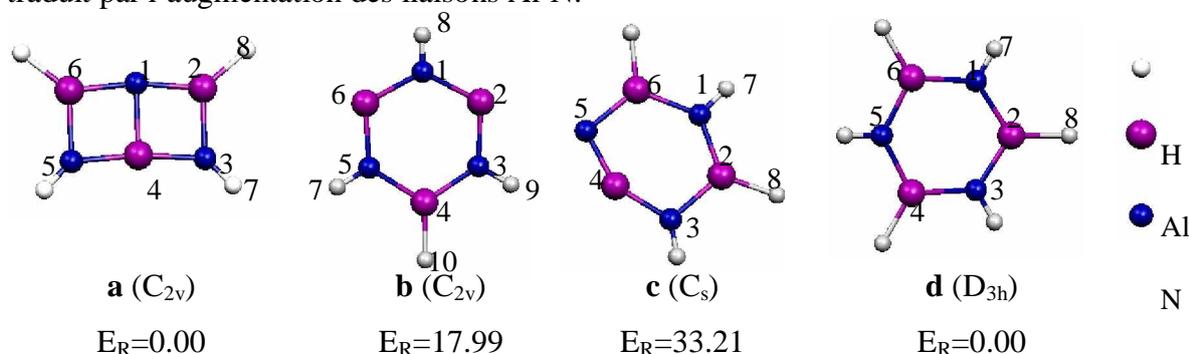


Figure 7 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'état fondamental des isomères du cluster Al₃N₃H₄ et Al₃N₃H₆

Tableau 3: Principales données de calcul pour les géométries optimisées d'Al₃N₃, et Al₃N₃H_p (p=2, 4,6)

Composé		Al ₃ N ₃	Al ₃ N ₃ H ₂ 6a (C _{2v})	Al ₃ N ₃ H ₂ 6b (C _s)	Al ₃ N ₃ H ₄ 7a (C _{2v})	Al ₃ N ₃ H ₄ 7b (C _{2v})	Al ₃ N ₃ H ₄ 7c (C _s)	Al ₃ N ₃ H ₆ 7d (D _{3h})
Ecart énergétique HOMO-LUMO		1.43	1.31	1.53	3.36	0.81	2.28	5.14
Energie de liaison totale (eV)		-33.19	-43.83	-42.76	-54.03	-53.25	-52.59	-62.77
Energie de liaison de H (eV)			-12.36	-9.69	-21.11	/	-19.40	-30.24
Distances (Å)	Al ₂ -N ₁	1.752	1.815	1.884	1.782	1.804	1.783	1.786
	Al ₂ -N ₃	1.752	1.815	1.766	1.837	1.795	1.823	1.786
	Al ₄ -N ₃	1.752	1.803	1.719	1.774	1.791	1.751	1.786
	Al ₄ -N ₅	1.752	1.728	1.759	1.774	1.791	1.697	1.786
	Al ₂ -Al ₄	2.557	3.095	2.842	2.470	3.195	2.880	2.557
	N-H	/	1.024	1.023	1.018	1.025	1.02/1.03	1.024
	Al-H	/	/	1.594	1.585	1.600	1.594	1.600

Angles de liaisons (°)	Al ₆ -N ₁ -Al ₂	93.7	105.7	106.7	169.9	123.4	130.8	125.6
	N ₁ -Al ₂ -N ₃	146.3	132.0	122.0	94.9	115.5	111.9	114.4
Charges de Mulliken	N ₁	-0.8689	-0.8306	-0.8181	-1.0749	-0.8308	-0.8531	-0.9170
	Al ₂	0.8689	0.7688	0.9722	1.0166	0.7254	1.1015	1.0821
	Al ₄	0.8689	0.7696	0.8173	1.1147	1.0606	0.9568	1.0821
	H ₇	/	0.1173	0.0783	0.0074	0.1390	0.1153	0.1111
	H ₈	/	0.1173	-0.2555	-0.2707	-0.2758	-0.2567	-0.2761

III.1.3- Diagrammes des OM

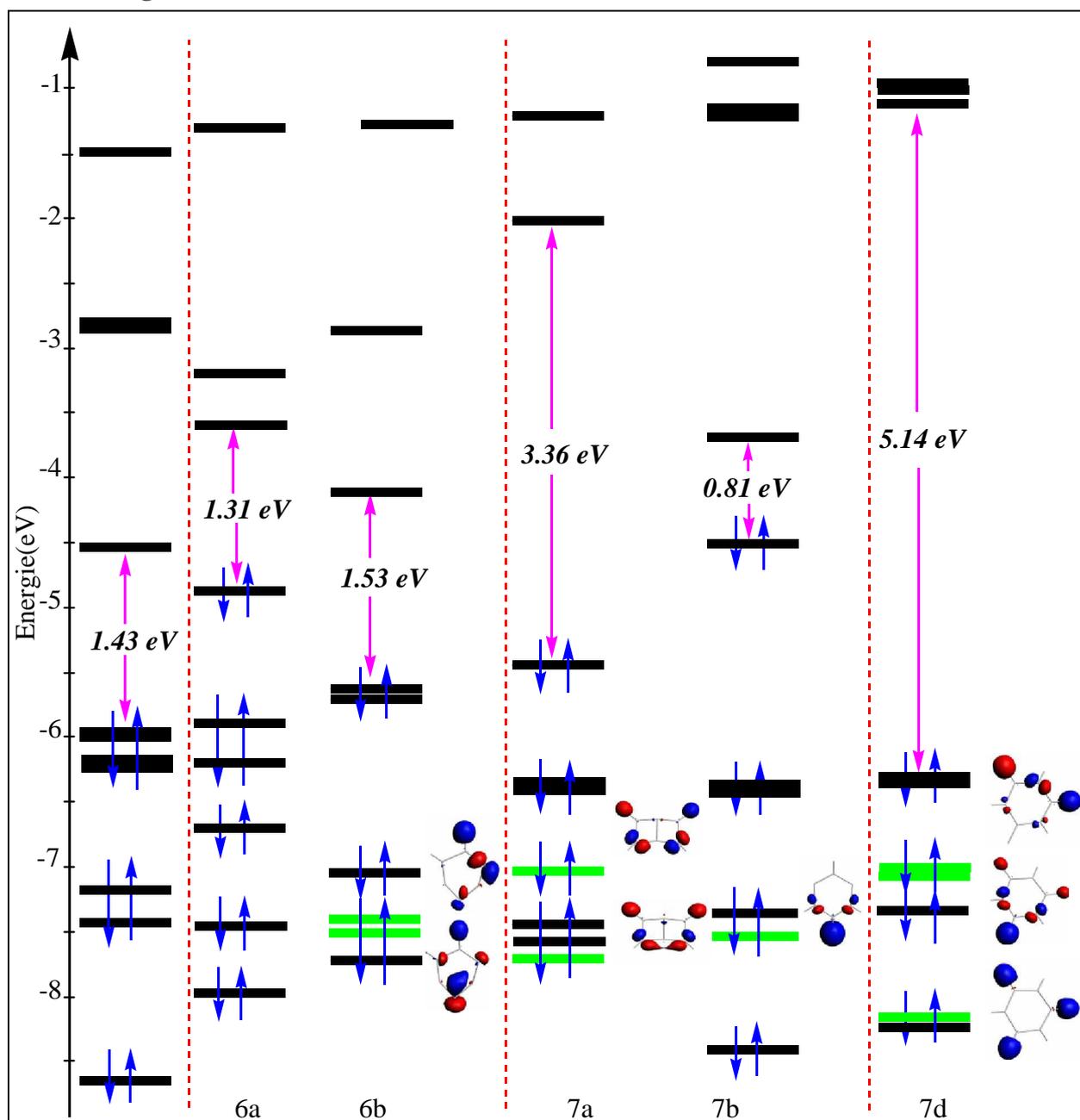


Figure 8 : Diagramme des orbitales moléculaires des clusters Al₃N₃, Al₃N₃H₂ (6a et 6b), Al₃N₃H₄ (7a et 7b) et Al₃N₃H₆ (7d).

Le diagramme d'OM des composés Al_3N_3 , $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_2$, $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_4$ et $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_6$ est représenté sur la figure 8, quelques représentations des OM associés aux liaisons Al-H sont dessinées. Ce qui concerne les OM associés aux liaisons N-H sont situées aux niveaux d'énergie plus basse (inférieure à -9.50 eV), et ne sont pas représentées sur le diagramme. Les OM caractérisent les liaisons Al-H et N-H, résultent des interactions liantes entre les OM d' Al_3N_3 et celles de l'hydrogène (H_2 , H_4 ou H_6).

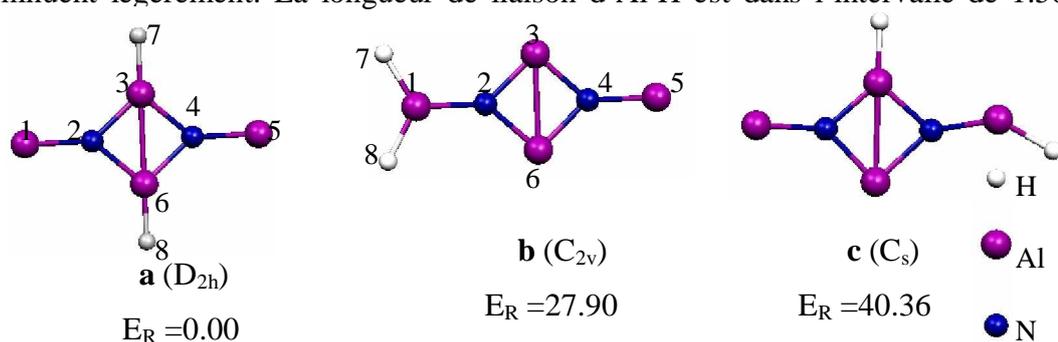
Pour $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_2$ (6b), la HOMO est stabilisé par rapport à celle de l'isomère (6a); à cause de l'interaction liante de la LUMO d' Al_3N_3 avec les orbitales d'hydrogène. L'analyse du diagramme d'OM des composés $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_p$ ($p=2, 4, 6$), basée sur les interactions entre les orbitales moléculaires d' Al_3N_3 et le fragment H_p ($p=2, 4, 6$), montre que les OF vacantes d' Al_3N_3 - délocalisé essentiellement sur les atomes d'aluminium- participent d'une manière liante à la formation des orbitales constituant les liaisons Al-H, leurs nombre augmente avec l'augmentation des liaisons Al-H, ce qui conduit à un écart énergétique HOMO-LUMO très significatif (1.53 vers 5.14 eV)

II.2-Etude de l'hydrogénation d' Al_4N_2

II.2.1-Etude des isomères d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_p$ ($p=2, 4, 6$)

L'optimisation géométrique d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_p$ ($p=2, 4, 6$) conduit aux structures moléculaires montrées sur la figure 9. Les résultats de calcul sur les principales données énergétiques et structurales correspondantes sont regroupés dans le tableau 4. L'analyse de structures géométriques de la figure 9, montre que la position d'azote entre les atomes d'aluminium, permet à l'hydrogène d'interagir sur les sites d'aluminium.

Dans le cas de deux hydrogènes sur Al_4N_2 , l'isomère de la symétrie D_{2h} (9a) est plus favorable par 27.90 kcal/mole par rapport à la forme de C_{2v} avec deux atomes H sur Al (9b), et par 40.36 kcal/mole par rapport à la forme C_s (9c). Ce qui concerne les composés $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_6$, l'interaction de l'hydrogène au niveau du plan d' Al_4N_2 , donne des isomères de symétrie D_{2h} (9d et 9f) plus stable que si l'hydrogénation est faite au niveau du plan perpendiculaire à la molécule (9e et 9g). Pendant l'hydrogénation les longueurs de liaisons d'Al-N diminuent légèrement. La longueur de liaison d'Al-H est dans l'intervalle de 1.58-1.60 Å.



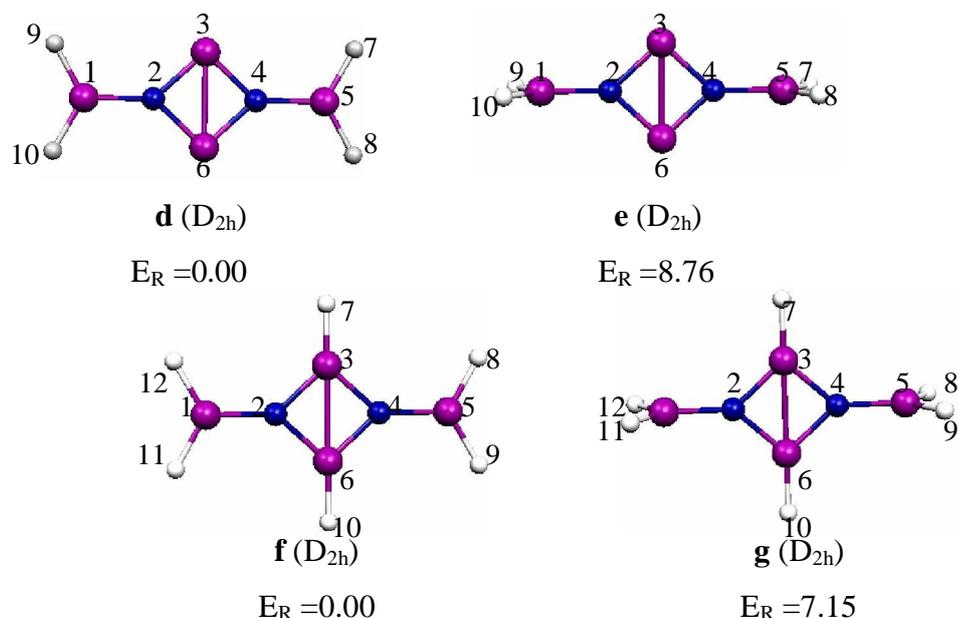


Figure 9 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_p$ ($p=2, 4, 6$)

Tableau 4 : Principales données de calcul pour les géométries optimisées d' Al_4N_2 et $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_2$ (9a et 9b), et $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_4$ (9d et 9e) et $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_6$ (9f et 9g)

Composé		Al_4N_2 (D_{2h})	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_2$ 9a (D_{2h})	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_2$ 9b (C_{2v})	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 9d (D_{2h})	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 9e (D_{2h})	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_6$ 9f (D_{2h})	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_6$ 9g (D_{2h})
Ecart énergétique HOMO-LUMO		1.05	3.03	1.05	1.39	1.39	4.45	3.67
Energie de liaison totale (eV)		-29.96	-38.90	-37.69	-45.42	-45.04	-54.25	-53.94
Energie de liaison de H (eV)			-8.92	-6.83	-13.69	-13.25	-22.43	-22.15
Energie relative (kcal/mole)			0.00	27.90	0.00	8.76	0.00	7.15
Distances (Å)	$\text{Al}_1\text{-N}_2$	1.819	1.791	1.785	1.789	1.795	1.776	1.781
	$\text{Al}_2\text{-N}_3$	1.832	1.828	1.832	1.825	1.816	1.816	1.809
	$\text{Al}_3\text{-Al}_6$	2.493	2.468	2.503	2.497	2.459	2.479	2.430
	Al-H	/	1.588	1.594	1.596	1.597	1.58/1.60	1.59/1.60
Angles de liaisons(°)	$\text{Al}_3\text{-N}_2\text{-Al}_6$	85.7	84.9	93.8	86.3	85.3	86.1	84.4
	$\text{Al}_2\text{-N}_3\text{-Al}_4$	94.3	95.1	86.2	93.7	94.7	93.9	95.6
Charges de Mulliken	N_2	-1.0755	-1.144	-1.1133	-1.1128	-1.1101	-1.1903	-1.1854
	Al_1	0.3513	0.3274	0.9020	0.9100	0.9227	0.9001	0.9306
	Al_3	0.7242	1.0573	0.7366	0.7416	0.7217	1.0831	1.0551
	H_7	/	-0.2410	-0.2701	-0.2694	-0.2672	-0.2462	-0.2464
	H_8	/	-0.2410	-0.2701	-0.2694	-0.2672	-0.2733	-0.2769

II.2.2- Diagramme d'OM

Le diagramme d'OM des composés Al_4N_2 et $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_p$ ($p=2, 4, 6$) est représenté sur la figure 10, les dessins des OM associés aux liaisons Al-H sont dessinés. D'autres OM associés aux liaisons Al-H sont situés aux niveaux d'énergie plus basse, et ne sont pas représentés sur le diagramme.

L'analyse du diagramme d'OM des composés $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_p$ ($p=2, 4, 6$), est basée sur les interactions entre les orbitales moléculaires d' Al_4N_2 et le fragment H_p ($p=2, 4, 6$). Les OM caractérisent les liaisons Al-H, résultent des interactions liantes entre les OM d' Al_4N_2 et celles de l'hydrogène (H_2, H_4 ou H_6).

La LUMO d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_2$ (9a) est déstabilisée par rapport à celle de l'isomère (9b); à cause de l'interaction liante de la LUMO d' Al_4N_2 avec les orbitales d'hydrogène.

Pour $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_6$ (9g), la HOMO est déstabilisée par rapport à celle de l'isomère (9f); à cause de la participation de la HOMO-3 d' Al_4N_2 (situé essentiellement sur les atomes d'azote), d'une manière antiliante avec les orbitales d'hydrogène. D'autre part, la contribution de la LUMO d' Al_4N_2 dans l'interaction avec les orbitales d'hydrogènes conduit à un écart énergétique HOMO-LUMO très significatif (4.45 et 3.67 eV).

II.3-Etude de l'hydrogénation d'Al₂N₄

II.3.1-Etude des isomères d'Al₂N₄H₂

L'optimisation géométrique d'Al₂N₄H₂ conduit aux structures moléculaires montrées sur la figure 11. Les résultats de calcul sur les principales données énergétiques et structurales correspondantes, sont regroupés dans le tableau 5. L'hydrogénation au niveau des atomes Al₆ et N₁ (11a) est plus favorable par 20.75 kcal/mole que sur les atomes Al₂ et Al₆ (11b), avec un écart énergétique significatif HOMO-LUMO de 2.53 et 2.73 eV respectivement.

Pendant l'hydrogénation, la longueur des liaisons Al₂-N₁ et Al₆-N₁ de l'isomère Al₂N₄H₂ (11a) change respectivement de 1.738 Å vers 1.871 Å et 1.771, l'angle de liaison Al₆-N₁-Al₂ augmente. Nous avons conclu également que l'allongement de la liaison Al-N provient de la perte de la double liaison. Dans le cas de l'isomère Al₂N₄H₂ (11b), Al₂-N₁ est de 1.72 Å, ce qui signifie l'existence de la double liaison. La longueur de liaison de N-H est 1.03 Å et celle d'Al-H comprise entre 1.58-1.59 Å.

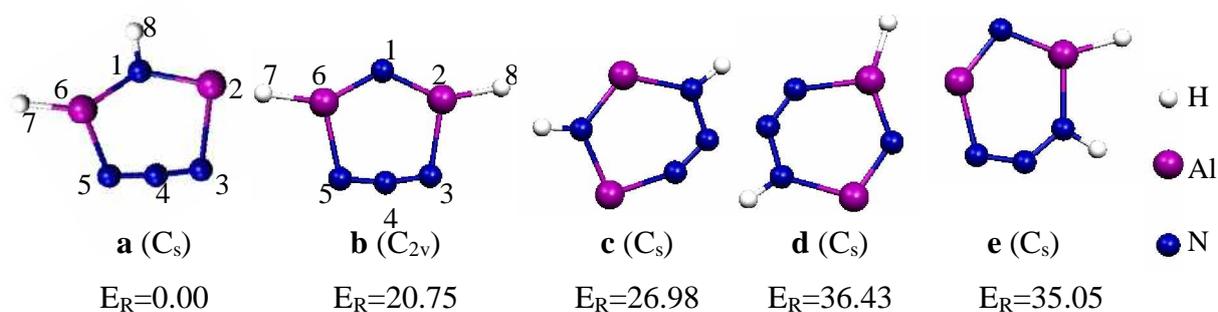


Figure 11 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'état fondamental des isomères du cluster Al₂N₄H₂

II.3.2-Etude des isomères d'Al₂N₄H₄

L'optimisation géométrique d'Al₂N₄H₄ conduit aux structures moléculaires montrées sur la figure 12. Les résultats de calcul sur les principales données énergétiques et structurales correspondantes, sont regroupés dans le tableau 5. L'analyse des structures de la figure 12 montre que les atomes d'hydrogènes préfèrent l'interaction sur les sites alternés d'aluminium et d'azote. La longueur de la liaison N-H comprise entre 1.02-1.04 Å et celle de Al-H comprise entre 1.58-1.59 Å.

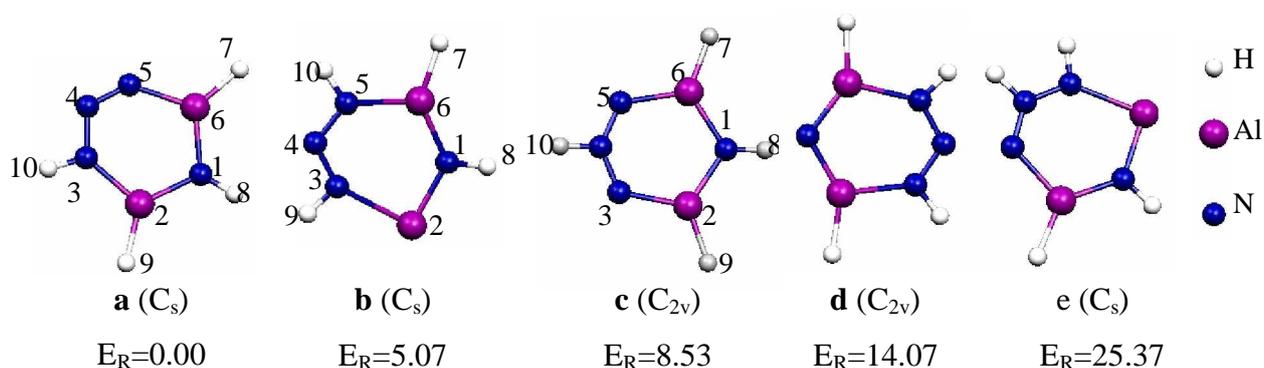


Figure 12 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4$

Tableau 5: Principales données de calcul pour les géométries optimisées d' Al_2N_4 , $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_2$ (11a, 11b) et $\text{Al}_4\text{N}_2\text{H}_4$ (12a, 12b et 12c)

Composé		Al_2N_4	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_2$ 11a (C_s)	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_2$ 11b(C_{2v})	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4$ 12a (C_s)	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4$ 12b (C_s)	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4$ 12c (C_{2v})
Ecart énergétique HOMO-LUMO		1.38	2.53	2.77	1.77	0.86	2.71
Energie de liaison totale (eV)		-38.91	-48.59	-47.69	-56.94	-56.72	-56.57
Energie de liaison de H (eV)			-9.92	-8.83	-19.10	-19.86	/
Energie relative (kcal/mole)			0.00	20.75	0.00	5.07	8.53
Distances (Å)	$\text{Al}_2\text{-N}_1$	1.738	1.871	1.721	1.782	1.873	1.791
	$\text{Al}_2\text{-N}_3$	2.017	2.232	2.001	1.840	2.153	1.815
	$\text{N}_3\text{-N}_4$	1.192	1.165	1.176	1.364	1.268	1.278
	$\text{N}_4\text{-N}_5$	1.192	1.20	1.176	1.242	1.309	1.278
	$\text{Al}_6\text{-N}_5$	2.017	1.857	2.001	1.822	1.864	1.815
	$\text{Al}_6\text{-N}_1$	1.738	1.771	1.721	1.795	1.748	1.791
	$\text{Al}_2\text{-Al}_6$	2.945	/	3.072	2.968	3.248	2.995
	N-H	/	1.031	/	1.025	1.02/1.03	1.02/1.04
	Al-H	/	1.588	1.579	1.58/1.59	1.590	1.584
Angles de liaisons (°)	$\text{Al}_6\text{-N}_1\text{-Al}_2$	115.9	135.6	126.4	112.1	127.5	113.5
	$\text{N}_1\text{-Al}_2\text{-N}_3$	113.9	93.4	106.2	112.4	90.9	113.1
	$\text{Al}_2\text{-N}_3\text{-N}_4$	104.1	104.3	107.2	130.0	144.1	123.1
	$\text{N}_3\text{-N}_4\text{-N}_5$	168.3	173.6	166.8	119.5	116.0	134.1

II.3.3-Diagrammes des OM

Le diagramme d'OM des composés Al_2N_4 , $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_2$ et $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4$ est représenté sur la figure 13, quelques représentations des OM associés aux liaisons Al-H sont dessinées. Ce qui

concerne les OM associées aux liaisons N-H sont situées aux niveaux d'énergie plus basse, et ne sont pas représentées sur le diagramme.

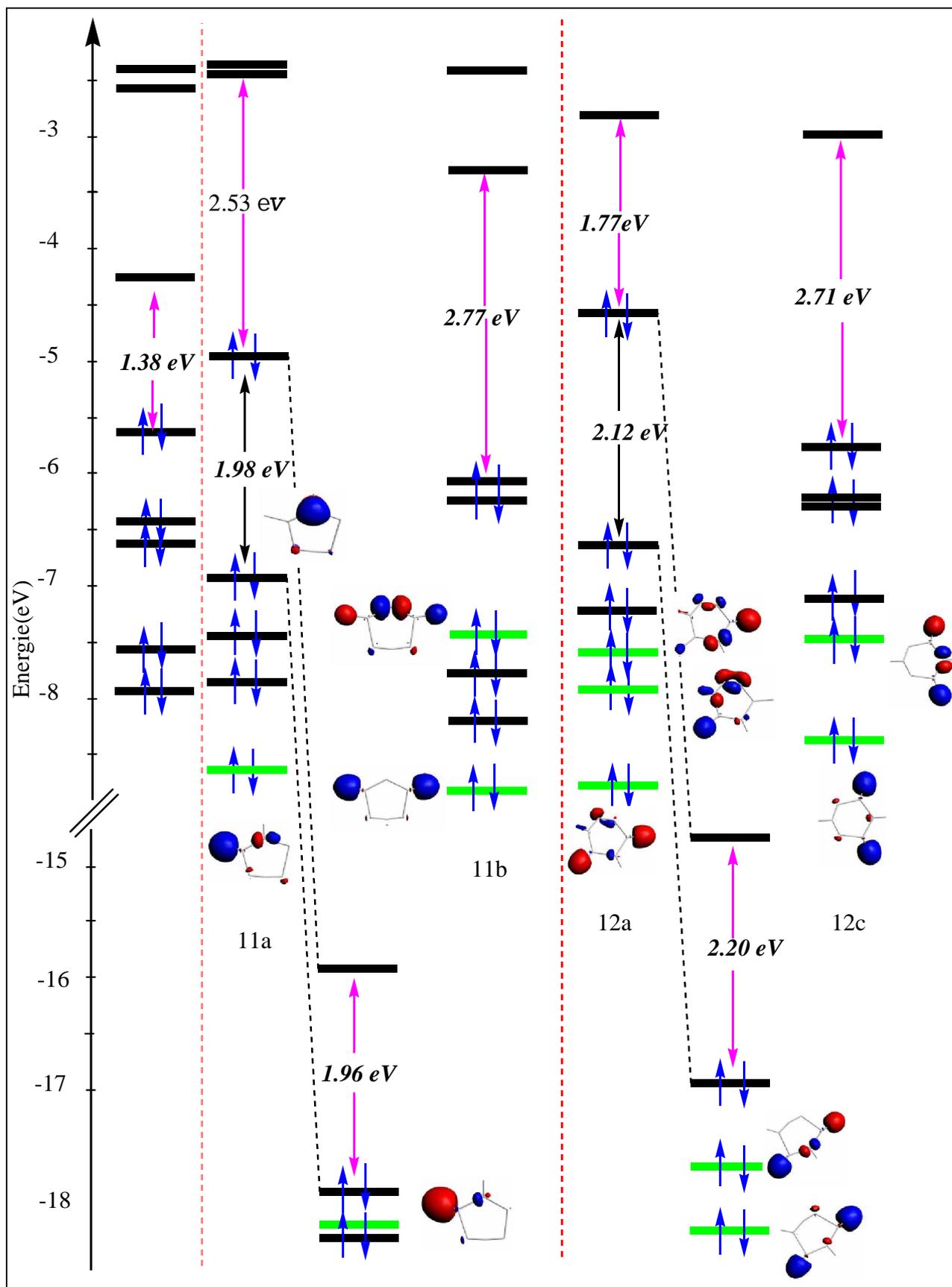


Figure 13 : Diagramme des orbitales moléculaires des composées Al_2N_4 , $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_2$ et $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4$

L'analyse du diagramme d'OM des composés $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_p$ ($p=2, 4$), basée sur les interactions entre les orbitales moléculaires d' Al_2N_4 et le fragment H_p ($p=2$ et 4), montre que la LUMO de chacun composé $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_n$ représenté sur le diagramme est déstabilisée par rapport à celle d' Al_2N_4 ; à cause de l'interaction liante de la LUMO du fragment Al_2N_4 avec les orbitales d'hydrogène. L'interaction de l'hydrogène sur Al_2N_4 (11a) a stabilisé l'HOMO-1 (de type π) de ce dernier, et devient une orbitale à caractère p_z d'azote N_1 .

Comme on peut le voir sur le diagramme, les HOMOs des isomères $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_2$ et $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4$ (11a et 12a) sont situées au milieu d'un important écart énergétique séparant les niveaux occupés des autres niveaux vacants. Ceci suggère que ces géométries moléculaires pourraient être stables avec deux électrons de moins. L'oxydation d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_2$ et $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4$ vers $(\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_2)^{2+}$ et $(\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4)^{2+}$ conduit à la stabilisation de tous les niveaux énergétiques des OM par rapport à ceux d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_2$ et $\text{Al}_2\text{N}_4\text{H}_4$.

II.4-Etude de l'hydrogénation d' Al_5N

II.4.1-Etude des isomères d' Al_5NH_2

L'optimisation géométrique d' Al_5NH_p ($p=2, 4$) conduit aux structures moléculaires montrées sur la figure 14. Les résultats de calcul sur les principales données énergétiques et structurales correspondantes, sont regroupés dans le tableau 6. L'hydrogénation au niveau de l'atome Al_1 (14a) est plus favorable par 2.31 kcal /mole que sur l'emplacement triple (three fold) (14b), avec un écart énergétique HOMO-LUMO de 2.30 et 2.19 eV respectivement.

Afin de comprendre la nature de liaison de l'hydrogène sur Al_5N , nous discutons les longueurs de liaison dans les clusters Al_5NH_2 et le cluster Al_5N . La comparaison entre les valeurs des liaisons d' Al_5N avec celles d' Al_5NH_2 , nous révèle le changement dans la zone de l'hydrogénation. Pour l'isomère de symétrie C_{2v} (14a), l'effet de l'hydrogénation de Al_1 se traduit par un raccourcissement de 7.88 % de liaisons $\text{Al}_1\text{-Al}_2$ et $\text{Al}_1\text{-Al}_5$. La liaison $\text{Al}_2\text{-Al}_5$ vis-à-vis l'atome Al_1 augmente (2.706-2.775 Å). De plus, en remarque une diminution concrète pour les autres liaisons de l'isomère. Pour l'isomère de symétrie C_{2v} (14b), l'effet de l'hydrogénation sur $\text{Al}_1\text{Al}_2\text{Al}_5$ se traduit par un raccourcissement de 3.82 % de liaisons $\text{Al}_1\text{-Al}_2$ et $\text{Al}_1\text{-Al}_5$. La liaison $\text{Al}_2\text{-Al}_5$ vis-à-vis l'atome Al_1 diminue aussi (2.706-2.590 Å). Dans l'isomère Al_5NH_4 de symétrie C_{2v} (d), la liaison $\text{Al}_2\text{-Al}_3$ qui est limitée par le pont d'hydrogène, sa valeur augmente de 2.701 Å vers 2.753 Å. Généralement la longueur de la liaison Al-Al diminue après l'interaction de 4H sur Al_5N .

Sur l'emplacement du pont, l'atome de l'hydrogène est lié par deux atomes d'aluminium, et si la direction de la vibration de H est une rotation autour du cluster, alors l'atome

d'hydrogène devrait être emprisonné à un emplacement triple ; où il est lié par trois atomes d'aluminium.

La valeur de la longueur de liaison Al-H est dépend de la nature de l'emplacement de l'hydrogène. Al-H prend la valeur de 1.59-1.60 Å, si l'hydrogène sur le sommet de l'Aluminium. Avec l'augmentation de nombre de coordination de H (pont ou triple), la liaison de Al-H s'allonge respectivement vers les valeurs de (1.69 Å-1.98 Å) et (1.88 Å-1.90 Å)

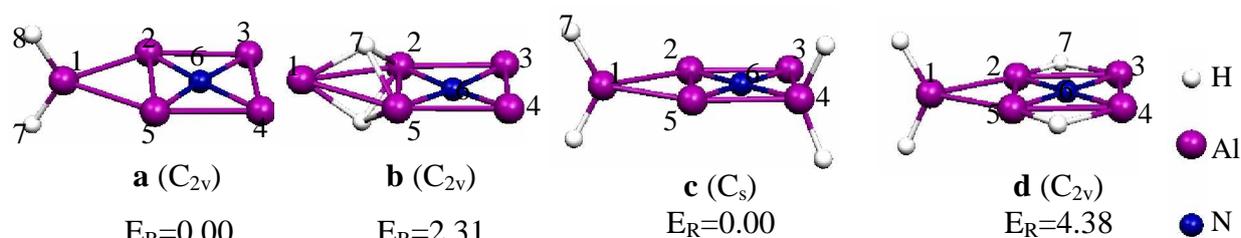


Figure 14 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al₅NH_n (n=2, 4)

Tableau 6 : Principales données de calcul pour les géométries optimisées d'Al₅N, Al₅NH₂ (14a et 14b) et Al₅NH₄ (14c et 14d).

Composé		Al ₅ N	Al ₅ NH ₂ 14a (C _{2v})	Al ₅ NH ₂ 14b (C _{2v})	Al ₅ NH ₄ 14c (C _s)	Al ₅ NH ₄ 14d (C _{2v})
Ecart énergétique HOMO-LUMO		0.87	2.30	2.19	2.07	1.53
Energie de liaison totale (eV)		-22.31	-30.54	-30.45	-37.94	-37.75
Energie de liaison de H (eV)		/	-7.53	-6.25	-14.15	-14.93
Energie relative (kcal/mole)		/	0.00	2.31	0.00	4.38
Les distances (Å)	Al ₁ -Al ₂	2.881	2.654	2.770	2.619	2.587
	Al ₂ -Al ₃	2.702	2.662	2.723	2.652	2.753
	Al ₂ -Al ₅	2.706	2.775	2.590	2.713	2.706
	Al ₂ -N ₆	1.867	1.862	1.888	1.865	1.909
	Al ₃ -N ₆	1.965	1.951	1.907	1.920	1.985
Les angles (°)	Al ₅ -Al ₁ -Al ₂	56.0	63.0	/	61.8	63.1
	Al ₂ -N ₆ -Al ₃	89.6	88.5	91.7	88.9	90.0
	Al ₂ -N ₆ -Al ₅	87.9	96.4	86.6	93.1	90.2
Charges de Mulliken	N ₆	-1.0465	-1.0566	-1.0673	-1.0800	-1.1458
	Al ₁	0.1252	0.3295	0.2230	0.3344	0.3539
	Al ₂	0.2207	0.2985	0.4631	0.2789	0.4489
	Al ₃	0.2399	0.2765	0.2604	0.3193	0.3819
	H ₇	/	-0.2114	-0.3014	-0.2131	-0.2384

II.4.2-Diagrammes des OM

Le diagramme d'OM des composés Al_5N , $\text{Al}_5\text{N}_2\text{H}_2$ et $\text{Al}_5\text{N}_4\text{H}_4$ est représenté sur la figure 15. Les dessins des OM associés aux liaisons Al-H sont montrés sur la figure 15. Les OM caractérisent les liaisons Al-H, résultent des interactions liantes entre les OM d' Al_5N et celles de l'hydrogène (H_2 ou H_4). L'analyse du diagramme d'OM des composés Al_5NH_p ($p=2, 4$), basée sur les interactions entre les orbitales moléculaires d' Al_5N et le fragment H_p ($p=2, 4$), montre que les OF vacantes d' Al_5N participent d'une manière liante à la formation des orbitales constituant les liaisons Al-H, leur nombre augmente avec l'augmentation des liaisons Al-H, ce qui conduit à un écart énergétique HOMO-LUMO très significatif. La HOMO de chacun composé représentée sur le diagramme (14a, 14b et 14c) est stabilisée par rapport à celle d' Al_5N ; à cause de l'interaction liante de la LUMO du fragment Al_5N avec les orbitales d'hydrogène

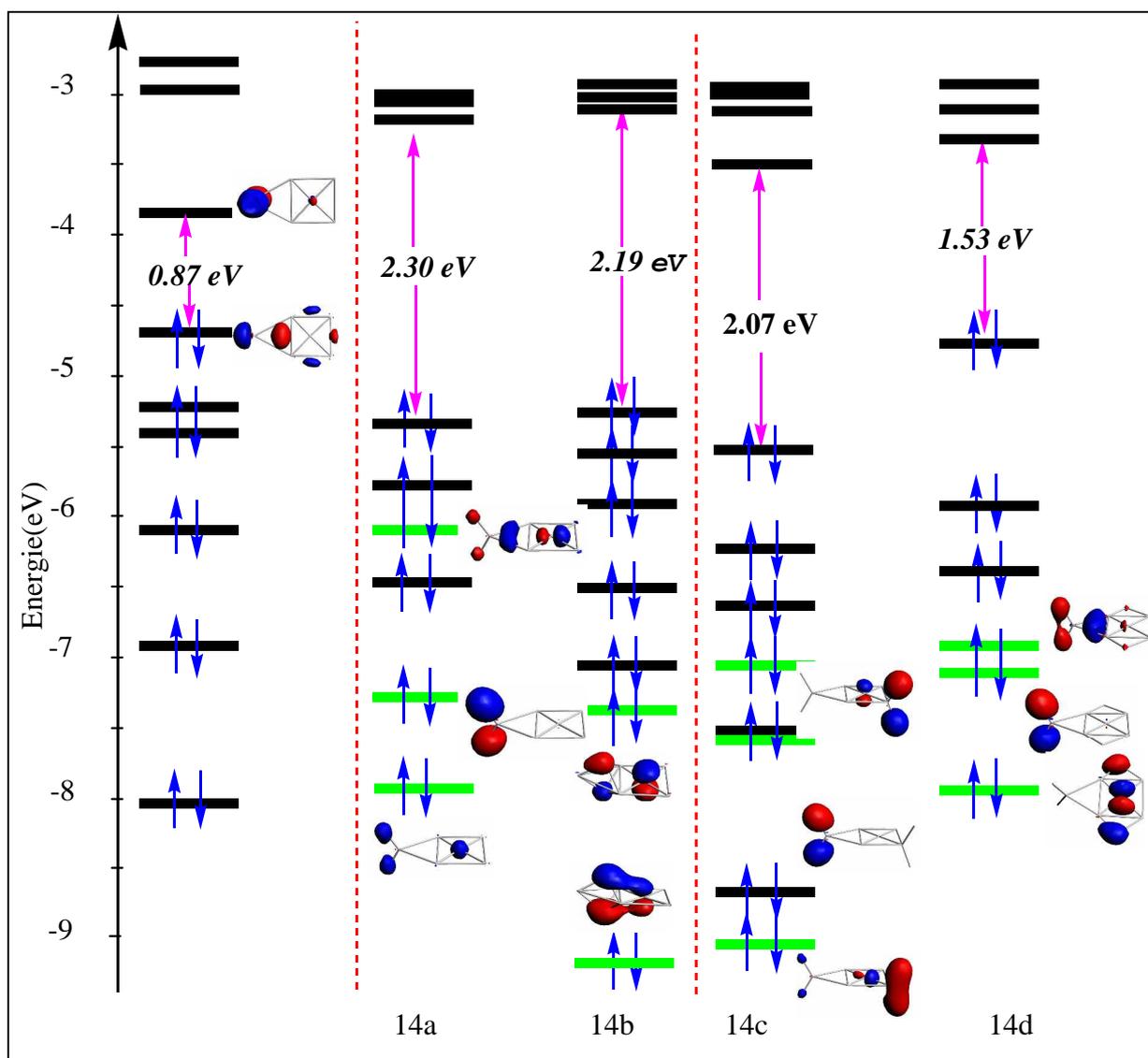


Figure 15 : Diagramme d'OM des clusters d' Al_5N , Al_5NH_2 (14a et 14b) et Al_5NH_4 (14c et 14d)

II.5-Etude de l'hydrogénation d'AlN₅

II.5.1-Etude des isomères d'AlN₅H₂

Le résultat de structure moléculaire optimisée de deux atomes d'hydrogène sur le cluster AlN₅ est montré sur la figure 16. Les paramètres énergétiques et géométriques sont donnés dans le tableau 7. L'hydrogénation au niveau de l'atome Al₁ (16a), donne le composé de symétrie C_{2v} d'être le plus stable, avec un écart énergétique HOMO-LUMO significatif de 4.94 eV. L'effet de l'interaction de deux H sur Al, se traduit par un raccourcissement de 5.14 %, de la liaison Al-N (2.082-1.975 Å). La longueur de liaison d'Al-H est de 1.58 Å.

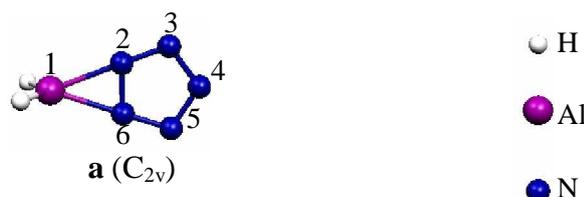


Figure 16: Structure moléculaire, symétrie du cluster AlN₅H₂

Tableau 7: Principales données de calcul correspondant aux géométries optimisées d'AlN₅ et AlN₅H₂ (a)

Composé		AlN ₅	AlN ₅ H ₂ 16a (C _{2v})
Ecart énergétique HOMO-LUMO		3.51	4.94
Energie de liaison totale (eV)		-44.28	-52.31
Energie de liaison de H (eV)		/	-6.92
Les distances (Å)	Al ₁ -N ₂	2.082	1.975
	N ₂ -N ₃	1.305	1.301
	N ₃ -N ₄	1.315	1.316
	N ₂ -N ₆	1.326	1.328
	Al-H	/	1.579
Les angles (°)	N ₂ -Al ₁ -N ₆	37.1	39.3
	N ₆ -N ₂ -N ₃	108.5	108.6
	N ₂ -N ₃ -N ₄	106.6	106.4
	N ₃ -N ₄ -N ₅	109.8	110.1
Les charges de Mulliken	Al ₁	0.5306	0.9576
	N ₂	-0.1124	-0.1049
	N ₃	-0.1173	-0.1053
	N ₄	-0.0713	-0.0692
	H	/	-0.2339

II.5.2-Diagrammes des OM

Pour mieux comprendre l'interaction de l'hydrogène avec le composé AlN_5 , le mode de coordination de l'hydrogène ainsi que le rôle des orbitales moléculaires d' AlN_5 , nous avons construit le diagramme d'interaction des OM obtenu selon un calcul de fragments, représenté sur la figure 17. Les fragments considérés sont AlN_5 et le ligand ($\text{H}\dots\text{H}$). Les OM des fragments, générés au moyen d'un calcul 'single point' sont dessinées de part et d'autre de celles du AlN_5H_2 . Le ligand $\text{H}\dots\text{H}$ présente par deux orbitales moléculaires, $1\sigma_g$ occupée et $1\sigma_u$ vacante.

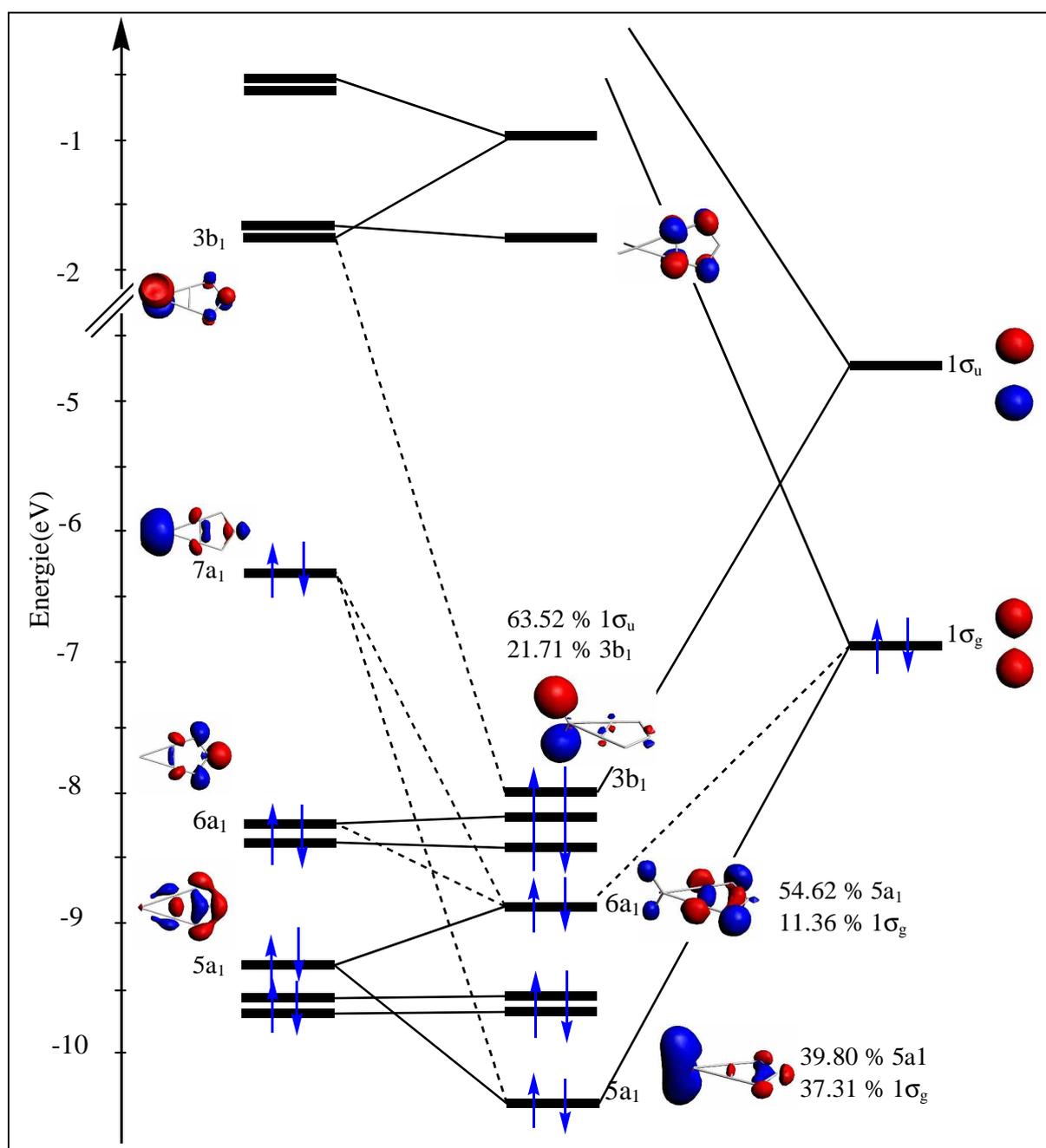


Figure 17 : Diagramme d'interaction des OM d' AlN_5H_2

Sur la figure nous avons porté, la composition de chaque OM résultant de l'interaction des OM d' AlN_5 et de fragment H_2 . Les OM $3b_1$ et $5a_1$ sont liante entre les deux fragments H_2 et AlN_5 , et caractérisent les deux liaisons Al-H de type σ . L'HOMO est caractérisé par une forte interaction liante entre $1\sigma_u$ et $3b_1$ (LUMO du fragment AlN_5), ce qui conduit à un grand écart énergétique 4.94 eV, comparant à celui d' AlN_5 (voir le tableau 7).

III- Etude de l'hydrogénation des clusters d' Al_nN_m ($n+m=8$)

III.1-Etude de l'hydrogénation d' Al_4N_4

III.1.1-Etude des isomères d' $\text{Al}_4\text{N}_4\text{H}_2$

Nous avons effectué un calcul sur $\text{Al}_4\text{N}_4\text{H}_2$, dont les deux hydrogènes prennent différentes positions comme c'est montré dans la figure 18, et calculé les énergies de liaison totale et l'écart énergétique HOMO-LUMO. L'hydrogénation au niveau de deux atomes d'azote (18a) est plus favorable que sur Al et N en position adjacente (18b), ou sur deux atomes d'aluminium (18c), respectivement par 35.74 et 102.85 kcal/mole. L'énergie de liaison de 2H sur Al_4N_4 est -12.14 eV. C'est une grande valeur parmi tous les clusters qui nous avons étudiés. Dans le tableau 8, on a donné les valeurs de principales données énergétiques et structurales. L'effet de l'hydrogénation du cluster Al_4N_4 , se traduit par une dilatation de la cage Al_4N_4 . La longueur de liaison de N-H est 1.02 Å, et celle d'Al-H est 1.59 Å.

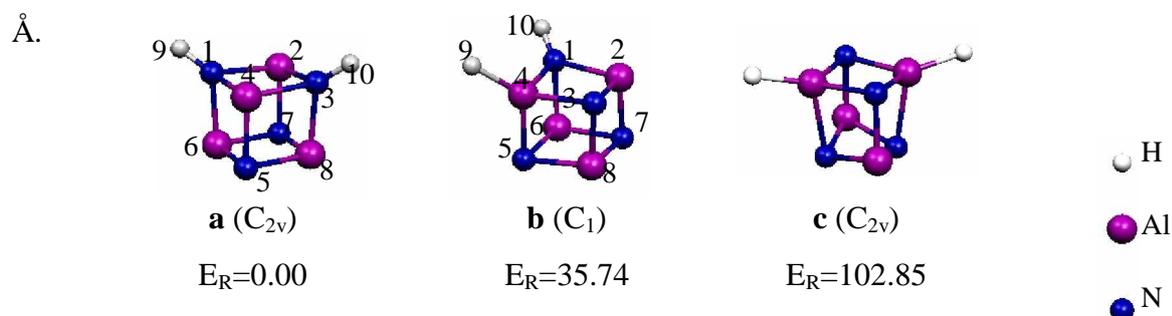


Figure 18 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $\text{Al}_4\text{N}_4\text{H}_2$

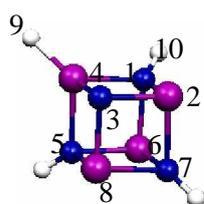
III.1.2-Etude des isomères d' $\text{Al}_4\text{N}_4\text{H}_p$ ($p=4, 6, 8$)

L'optimisation des géométries d' $\text{Al}_4\text{N}_4\text{H}_p$ ($p=4, 6, 8$) conduit aux structures moléculaires montrées sur la figure 19. Les résultats de calcul sur les principales données énergétiques et structurales correspondante sont regroupés dans le tableau 8. Comme attendu, l'hydrogène préfère les sites d'azote. Dans le cas d' $\text{Al}_4\text{N}_4\text{H}_6$, l'interaction de H sur (3N, 3Al) ou (4N, 2 Al) est plus favorable que sur (2N, 4Al). Le cluster $\text{Al}_4\text{N}_4\text{H}_8$ est un composé stable, a un écart

énergétique très important de 5.88 eV. La longueur de liaison de N-H est de 1.02 Å et celle d'Al-H comprise entre (1.59 -1.60 Å)

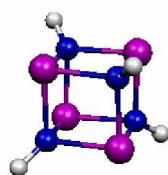
Tableau 8 : Principales données de calcul pour les géométries optimisées d'Al₄N₄, Al₄N₄H₂ (18a et 18b), Al₄N₄H₄ (19a), Al₄N₄H₆ (19e) et Al₄N₄H₈ (19h)

Composé		Al ₄ N ₄	Al ₄ N ₄ H ₂ 18a (C _{2v})	Al ₄ N ₄ H ₂ 18b (C ₁)	Al ₄ N ₄ H ₄ 19a (C _s)	Al ₄ N ₄ H ₆ 19e (C ₁)	Al ₄ N ₄ H ₈ 19h(D _{2d})
Ecart énergétique HOMO-LUMO		0.63	1.54	0.95	1.16	1.73	5.88
Energie de liaison totale (eV)		-46.79	-58.32	-56.77	-67.68	-77.66	-86.90
Les distances (Å)	Al ₂ -N ₁	1.867	1.939	1.916	1.905	1.954	1.920
	Al ₂ -N ₃		1.939	1.840	1.825	1.897	
	Al ₄ -N ₁		1.939	2.038	1.990	2.031	1.915
	Al ₄ -N ₃		1.939	1.927	1.891	1.940	
	Al ₆ -N ₅	1.861	1.870	1.845	1.935	1.772	1.915
	Al ₆ -N ₁		1.956	1.907	1.910	1.854	
	Al ₂ -N ₇		1.856	1.830	1.941	1.948	
	Al ₂ -Al ₆	2.457	2.609	2.558	2.718	2.629	2.728
	Al ₂ -Al ₄	2.465	2.744	2.636	2.651	2.791	
	N-H	/	1.020	1.020	1.020	1.020	1.020
Al-H	/	/	1.600	1.600	1.590	1.600	
charges de Mulliken	N ₁	-0.9318	-0.8534	-0.8595	-0.8995	-0.8958	-0.9585
	N ₅		-0.9263	-0.9389	-0.8995	-0.9685	
	N ₇		-0.9263	-0.9071	-0.8687	-0.9013	
	Al ₂	0.9318	0.8962	0.9812	0.8958	1.1929	1.1648
	Al ₄		0.8962	1.0189	1.0077	1.0725	
	Al ₈		0.8269	0.8848	0.8958	1.0769	
	H ₉	/	0.0565	-0.2549	-0.2735	-0.2741	0.0630
H ₁₀	/	0.0565	0.0269	0.0769	0.0371	-0.2693	



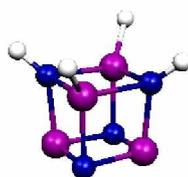
a (C_s)

E_R=0.00



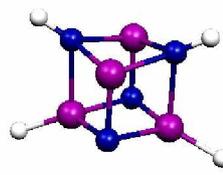
b (D_{2d})

E_R=7.61



c (C_{2v})

E_R=20.29



d (C_{2v})

E_R=34.59



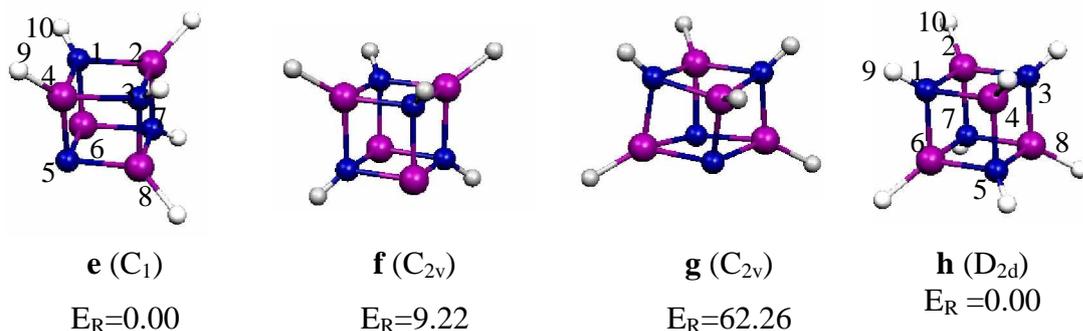


Figure 19 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $Al_4N_4H_2$

III.2-Etude de l'hydrogénation d' Al_5N_3

III.2.1-Etude des isomères d' $Al_5N_3H_2$

Les calculs qui ont été effectués, suggèrent que l'hydrogénation du cluster Al_5N_3 favorise les atomes d'aluminium du cycle. L'hydrogénation au niveau des atomes Al_3 et Al_5 (20a) est plus favorable par 18.68 kcal/mole que sur Al_1 et N_3 en position adjacente (20b), avec un écart énergétique HOMO-LUMO de 2.85 et 0.73 eV respectivement. Un autre facteur stabilise l'isomère 20a est la distance courte (2.44 Å) d' Al_1-Al_3 de cycle, similaire à celle d' Al_2 (2.46 Å) [6].

La comparaison entre les valeurs des liaisons d' Al_5N_3 avec celles d' $Al_5N_3H_2$, nous révèle le changement dans la zone d'hydrogénation. Pour l'isomère de symétrie C_{2v} (20a), l'effet de l'hydrogénation se traduit par un rallongement de 2.59 et 3.37 % de liaisons Al_3-N_4 et Al_3-N_2 respectivement et par l'apparition d'une nouvelle liaison Al_1-N_4 de longueur 1.877 Å. Pour l'isomère de symétrie C_s (20b), l'effet de l'hydrogénation sur Al_1 et N_4 se traduit par un rallongement de 4.16 % de la liaison Al_3-N_4 et une diminution de 1.47 % de la liaison Al_1-N_2 . La longueur de liaison de N-H est 1.02 Å et celle d'Al-H comprise entre 1.58-1.60 Å.

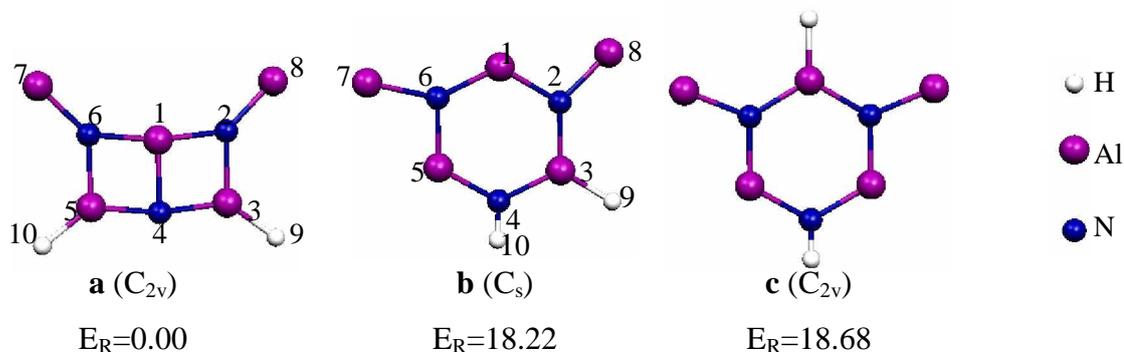


Figure 20 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $Al_5N_3H_2$

III.2.2-Etude des isomères d' $\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_p$ (p=4, 6, 8)

L'optimisation des géométries d' $\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_p$ (p=4, 6, 8) conduit aux structures moléculaires montrées sur la figure 21. Les résultats de calcul sur les principales données énergétiques et structurales correspondante sont regroupés dans le tableau 9. L'interaction de pH sur Al_5N_3 donne des structures avec des écarts énergétiques HOMO-LUMO très significatifs de 3.08 jusqu'à 3.92 eV. Dans le cas de 4H, l'hydrogène préfère les sites d'aluminium du cycle Al_3N_3 .

La longueur de liaison de N-H est 1.02 Å. La valeur de la longueur de liaison Al-H est dépend de la nature de l'emplacement de l'hydrogène, Al-H prend la valeur de 1.58-1.60 Å, si l'hydrogène sur le sommet de l'Aluminium. Avec l'augmentation du nombre de coordination de l'hydrogène (pont), la liaison d'Al-H s'allonge vers les valeurs de 1.80 -1.83 Å (21d). Les charges de Mulliken portant sur les composées $\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_p$ (p=4, 6 et 8) sont données dans le tableau 9. Nous pouvons remarqués de l'analyse de ces charges, la charge négative de l'atome d'hydrogène ; est due au transfert de charge d'aluminium à l'hydrogène.

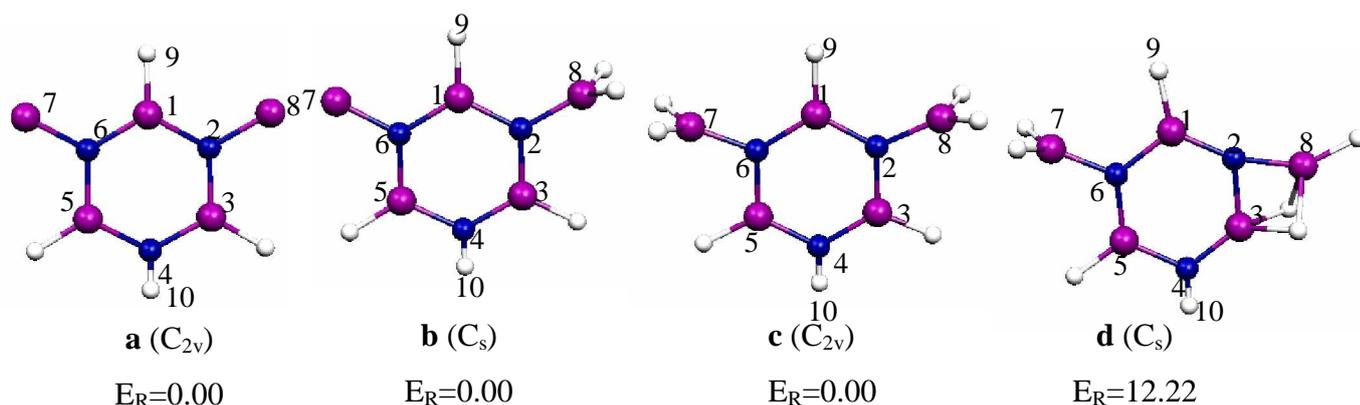


Figure 21 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_p$

Tableau 9 : Principales données de calcul pour les géométries optimisées d' Al_5N_3 , $\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_2$ (20a et 20b), $\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_4$ (21a), $\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_6$ (21b) et $\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_8$ (21c et 21d)

Composé	Al_5N_3	$\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_2$ 20a (C_{2v})	$\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_2$ 20b (C_s)	$\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_4$ 21a (C_{2v})	$\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_6$ 21b (C_s)	$\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_8$ 21c (C_{2v})	$\text{Al}_5\text{N}_3\text{H}_8$ 21d (C_s)
Ecart énergétique HOMO-LUMO	1.14	2.85	0.63	3.08	3.07	3.92	3.30
Energie de liaison totale (eV)	-42.07	-52.25	-51.46	-60.89	-68.40	-75.88	-75.35
$\text{Al}_1\text{-N}_2$	1.830	1.798	1.809	1.797	1.786	1.791	1.755
$\text{Al}_3\text{-N}_2$	1.809	1.870	1.798	1.802	1.791	1.788	1.836
$\text{Al}_3\text{-N}_4$	1.735	1.780	1.791	1.787	1.786	1.785	1.764

Al ₈ -N ₂		1.824	1.790	1.810	1.815	1.803	1.802	1.796
Al ₁ -Al ₃		3.000	2.443	3.150	3.120	3.090	3.108	3.100
N-H		/		1.020	1.020	1.020	1.020	1.020
Al-H		/	1.580	1.600	1.59/1.60	1.59/1.60	1.59/1.60	1.58/1.60 1.80/1.83
N ₆ -Al ₁ -N ₂		122.3	168.2	122.8	120.8	121.1	119.3	117.8
Al ₅ -N ₄ -Al ₃		102.9	167.6	124.1	124.6	123.5	121.0	116.4
charges de Mulliken	Al ₁	0.8311	1.1572	0.7920	1.1083	1.1006	1.1064	1.0307
	N ₂	-1.1477	-1.5510	-1.1618	-1.2298	-1.2629	-1.2580	-1.1192
	Al ₃	0.7596	1.0203	1.0892	1.0822	1.0892	1.0926	1.1901
	N ₄	-0.8632	-1.0452	-0.8893	-0.9132	-0.9143	-0.9166	-0.9060
	Al ₈	0.4041	0.3319	0.3699	0.3836	0.9629	0.9600	0.9753
	H ₉	/	-0.2531	-0.2670	-0.2521	-0.2625	-0.2719	-0.2839
	H ₁₀	/	/	0.1103	0.1029	0.1019	0.0972	0.0805

III.3-Etude de l'hydrogénation d'Al₃N₅

III.3.1-Etude des isomères d'Al₃N₅H₂

Les calculs qui ont été effectués, suggèrent que l'hydrogénation du cluster Al₃N₅ favorise les sites du cycle. On a calculé les énergies de liaison totale et l'écart énergétique HOMO-LUMO pour Al₃N₅H₂, tel que les deux hydrogènes prennent différentes positions, comme c'est montré sur la figure 22. Les résultats de calcul sur les principales données énergétiques et structurales correspondants aux géométries optimisées d'Al₃N₅, Al₃N₅H₂ sont regroupés dans le tableau 10. Comme attendu, les meilleurs sites pour l'hydrogénation ont été trouvés sur les atomes d'azotes (N₄ et N₆). L'isomère de symétrie C_s (22a) est plus favorable par 14.53 kcal/mole que sur Al et N voisin (22b), avec un écart énergétique HOMO-LUMO respectivement de 0.68 et 0.87 eV. L'énergie de liaison de 2H sur Al₃N₅ est -11.81 eV.

La comparaison entre les valeurs des liaisons d'Al₃N₅ avec celles d'Al₃N₅H₂, nous révèle le changement dans la zone de l'hydrogénation. Dans l'isomère de symétrie C_s (22a); l'effet de l'hydrogénation sur (N, N) se traduit par un allongement de 3.60 % de liaisons Al₅-N₄ et Al₅-N₆ (1.75 Å-1.82 Å). Ce qui concerne l'isomère de symétrie C_s (22b); l'effet de l'hydrogénation sur (Al, N) se traduit par une augmentation de 7.53 % de la liaison N₁-Al₂ (1.752 Å-1.881 Å). On constate que l'allongement de la liaison Al-N, provient de la perte de la double liaison.

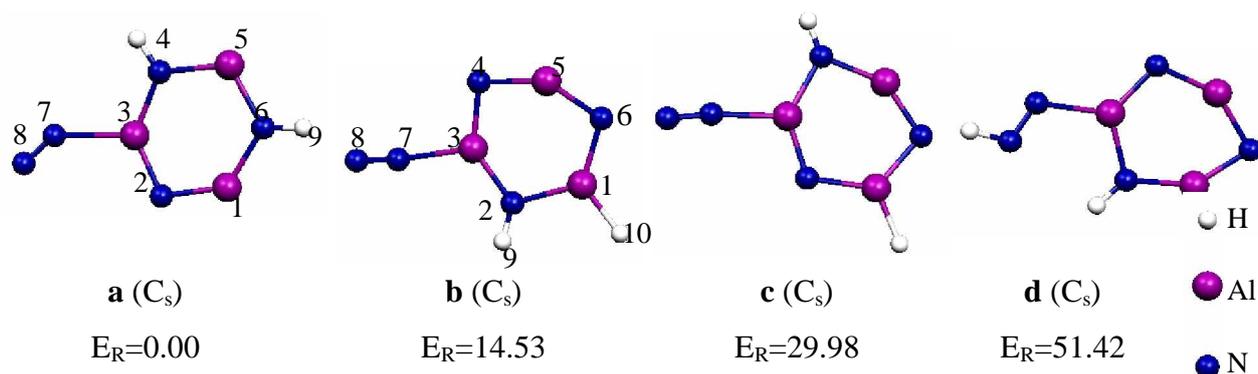


Figure 22 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $Al_3N_5H_2$

III.3.2-Etude des isomères d' $Al_3N_5H_4$

L'optimisation de la géométrie $Al_3N_5H_4$ conduit aux différents isomères selon la position des hydrogènes sur la molécule Al_3N_5 (figure 23). Les paramètres énergétiques et géométriques sont rassemblés dans le tableau 10. L'énergie relative entre les quatre isomères montre que l'hydrogène préfère les sites du cycle. La structure de plus basse énergie correspond à l'isomère de symétrie C_{2v} (23a), a un écart énergétique HOMO-LUMO de 2.06 eV. L'apparition d'une nouvelle liaison Al_3-N_6 de 1.895 Å participe dans la stabilisation du composé. Pour toutes les géométries la longueur de liaison de Al-H est 1.59 Å et celle de N-H comprise entre 1.02-1.03 Å.

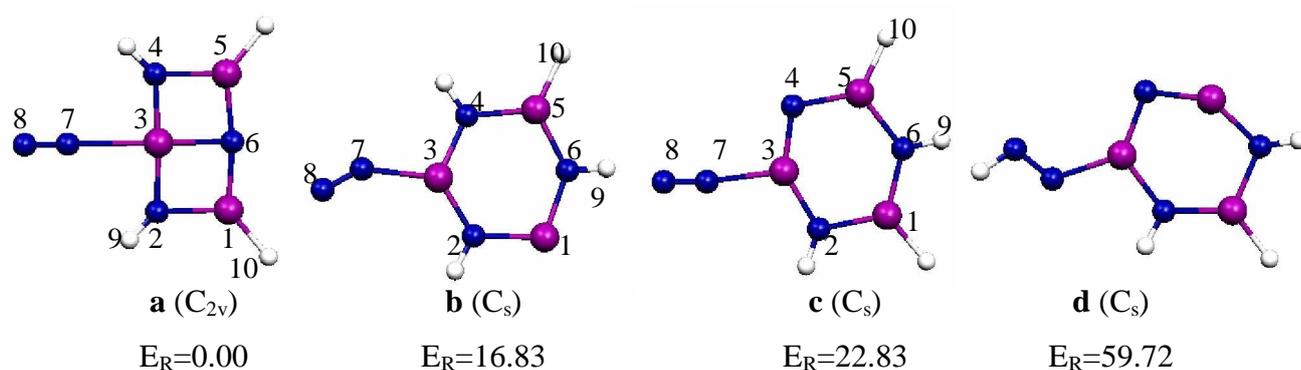


Figure 23 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $Al_3N_5H_4$

Tableau 10 : Principales données de calcul pour les géométries optimisées d'Al₃N₅, Al₃N₅H₂ (22a et 22b) et Al₃N₅H₄ (23a, 23b et 23c)

Composé		Al ₃ N ₅	Al ₃ N ₅ H ₂ 22a (C _s)	Al ₃ N ₅ H ₂ 22b (C _s)	Al ₃ N ₅ H ₄ 23a (C _{2v})	Al ₃ N ₅ H ₄ 23b (C _s)	Al ₃ N ₅ H ₄ 23c (C _s)
Ecart énergétique HOMO-UMO		1.38	0.68	0.90	2.06	0.38	1.34
Energie de liaison totale (eV)		-51.43	-61.58	-60.91	-71.70	-70.97	-70.71
Energie de liaison de H (eV)		/	-11.81	-9.56	-20.90	/	-19.29
Energie relative (kcal/mole)		/	0.00	14.53	0.00	16.83	22.83
Les distances	Al ₁ -N ₆	1.748	1.806	1.771	1.773	1.834	1.784
	Al ₁ -N ₂	1.751	1.741	1.867	1.829	1.852	1.814
	Al ₃ -N ₂	1.753	1.720	1.753	1.784	1.755	1.756
	Al ₃ -N ₄	1.753	1.776	1.736	1.784	1.756	1.707
	Al ₃ -N ₇	1.987	2.142	1.996	2.320	1.985	2.004
	Al ₅ -N ₆	1.748	1.823	1.718	1.773	1.776	1.826
	Al ₅ -N ₄	1.751	1.823	1.755	1.829	1.805	1.774
	N ₇ -N ₈	1.104	1.114	1.106	1.101	1.135	1.107
	Al ₁ -Al ₃	2.557	2.752	2.980	2.504	3.165	2.922
	N-H	/	1.020	1.020	/	1.02/1.03	1.02/1.03
Al-H	/	/	1.580	1.590	1.590	1.590	
Les angles	N ₆ -Al ₁ -N ₂	142.9	134.4	121.3	94.4	107.7	108.6
	Al ₅ -N ₄ -Al ₃	95.9	117.6	95.4	87.7	119.8	114.4
Charges de Mulliken	Al ₁	0.8579	0.7761	0.9736	1.0009	0.6234	1.0986
	N ₂	-0.8750	-0.8907	-0.8433	-0.7740	-0.8396	-0.8681
	Al ₅	0.8579	0.7301	0.8208	1.0009	1.0673	0.9757
	N ₆	-0.8697	-0.8299	-0.8991	-1.0824	-0.8959	-0.9147
	H ₉	/	0.1197	0.0693	0.0058	0.1210	0.1086
	H ₁₀	/	/	-0.2732	-0.2775	-0.2725	-0.2852

III.4-Etude de l'hydrogénation d'Al₆N₂

III.4.1-Etude des isomères d'Al₆N₂H₂

L'optimisation géométrique du cluster Al₆N₂H₂ montre que l'hydrogène favorise l'interaction avec l'azote. L'hydrogénation au niveau des atomes d'azote (24a) est plus favorable que sur Al et N en position opposée ou adjacente (24b et 24c). Les principales données structurales et énergétiques correspondantes sont reportées dans le tableau 11. La comparaison entre les valeurs des liaisons d'Al₆N₂ avec celles d'Al₆N₂H₂, nous révèle le

changement dans la zone d'hydrogénation. Dans l'isomère de symétrie C_{2h} (24a), l'effet de l'hydrogénation de N se traduit par une augmentation de 5.70 % des liaisons Al-N et une diminution de celles d'Al-Al (2.932 -2.827 Å), (2.768 -2.636 Å). L'effet de l'hydrogénation sur les liaisons Al-N reste le même avec les autres isomères d' $Al_6N_2H_2$, tandis que la longueur d'Al-Al augmente et atteint la valeur de 3.130 Å.

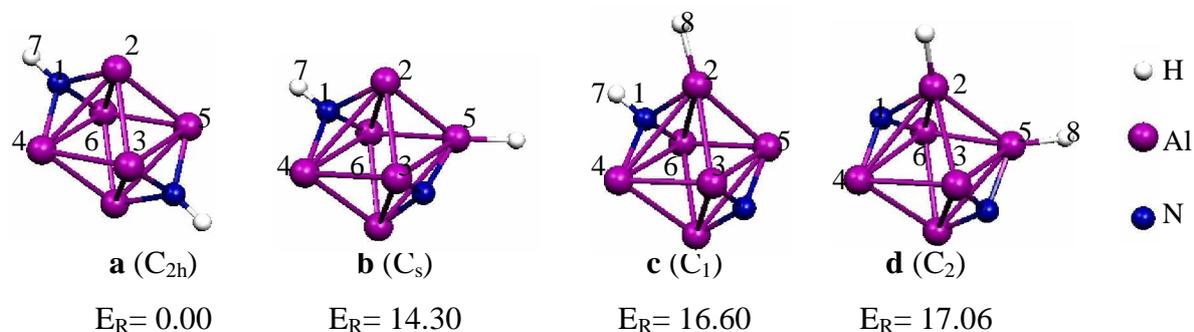
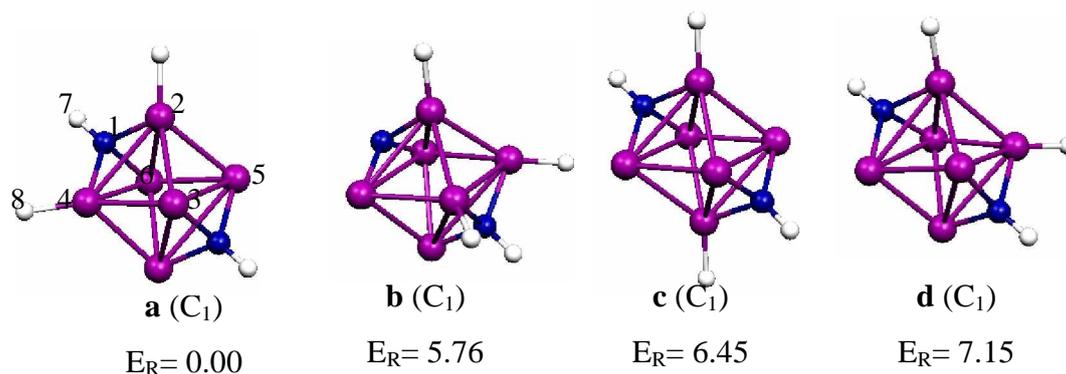


Figure 24 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $Al_6N_2H_2$

III.4.2-Etude des isomères d' $Al_6N_2H_p$ (p=4, 6, 8)

L'optimisation de géométries $Al_6N_2H_p$ (p=4, 6, 8) conduit aux structures moléculaires montrées sur la figure 25. Les résultats de calcul sur les principales données énergétiques et structurales correspondante sont regroupés dans le tableau 11. Comme attendu, l'hydrogène préfère les sites d'azote. De plus, l'analyse de différentes structures de la figure 25 montre que le rassemblement des hydrogènes participe à la stabilisation d' $Al_6N_2H_n$. L'effet de l'hydrogénation, se traduit par l'allongement des liaisons Al-N de 1.84 Å vers 1.92 Å. La longueur de liaison de N-H comprise entre (1.02 -1.03 Å) et celle d'Al-H entre (1.59 -1.62 Å)



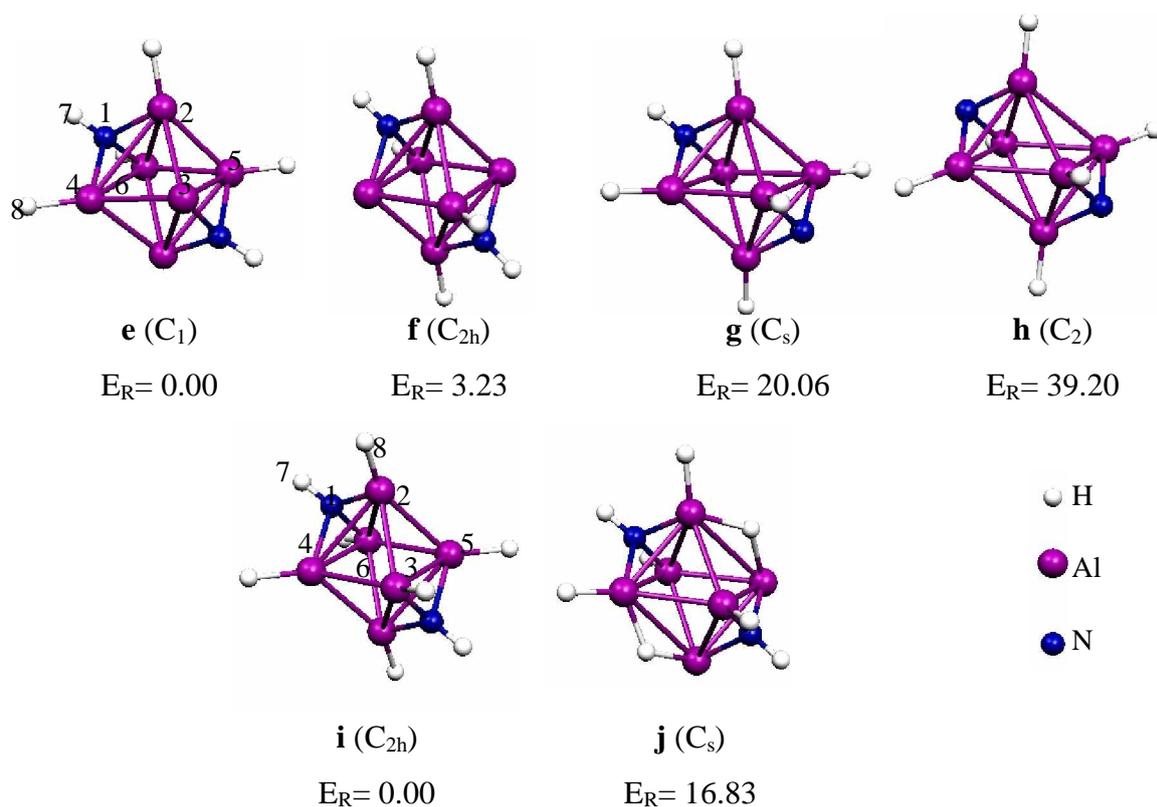


Figure 25 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $Al_6N_2H_p$ ($p=4, 6, 8$)

Tableau 11 : Principales données énergétiques et structurales correspondant aux géométries optimisées d' Al_6N_2 , $Al_6N_2H_2$ (24a- 24d), $Al_6N_2H_4$ (25a), $Al_6N_2H_6$ (25e) et $Al_6N_2H_8$ (25i)

Composé	Al_6N_2	$Al_6N_2H_2$ 24a(C_{2h})	$Al_6N_2H_2$ 24b (C_s)	$Al_6N_2H_2$ 24c (C_1)	$Al_6N_2H_2$ 24d (C_2)	$Al_6N_2H_4$ 25a (C_{2h})	$Al_6N_2H_6$ 25e (C_1)	$Al_6N_2H_8$ 25i (C_{2h})
Ecart énergétique HOMO-LUMO	1.76	1.53	1.02	1.01	1.55	1.27	1.08	1.70
Energie de liaison totale (eV)	-36.56	-44.86	-44.24	-44.14	-44.12	-52.60	-60.52	-68.65
Energie relative (kcal/mole)	/	0.00	5.76	6.45	7.15	0.00	0.00	0.00
Al_2-N_1	1.843	1.947	1.977	1.948	1.869	1.944	1.923	1.889
Al_6-N_1	1.841	1.947	1.937	3.106	1.824	1.922	1.922	1.889
Al_4-Al_6	2.931	2.827	3.106	2.645	2.976	2.791	2.947	2.748
Al_6-Al_5	2.768	2.636	2.709	1.848	2.673	2.668	2.623	2.687
Al_2-Al_5	2.768	2.636	2.645	2.690	2.700	2.651	2.623	2.687
N-H	/	1.030	1.030	1.030	/	1.02/1.03	1.02/1.03	1.030

Al-H		/		1.610	1.620	1.590	1.610	1.59/1.60	1.600
Charges de Mulliken	N ₁	-0.9275	-0.8297	-0.9106	-0.9453	-0.9258	-0.8370	-0.8854	-0.8792
	Al ₂	0.3090	0.2227	0.4741	0.3521	0.4632	0.3741	0.4582	0.5152
	Al ₃	0.3095	0.2227	0.3277	0.3193	0.3478	0.2732	0.3179	0.5152
	Al ₄	0.3090	0.2234	0.3111	0.2607	0.3201	0.3741	0.3574	0.3340
	Al ₅	0.3090	0.2234	0.4741	0.3196	0.4632	0.2721	0.3789	0.3340
	H ₉	/	0.1609	0.2045	0.2332	/	0.1197	0.1496	0.1421
	H ₁₀	/	/	-0.2318	-0.2401	-0.2054	-0.2112	-0.2112	-0.2179

III.5-Etude de l'hydrogénation d'Al₂N₆

III.5.1-Etude des isomères d'Al₂N₆H_p (p=2, 4)

Parmi les structures géométriques les plus stables d'Al₂N₆ qui nous avons optimisé, l'hydrogénation est faite sur l'isomère de symétrie D_{2h} (19b –Chapitre II-). L'optimisation géométrique des isomères Al₂N₆H₂ et Al₂N₆H₄ conduit aux structures moléculaires montrées sur la figure 26. Les principales données de calcul correspondantes sont reportées dans le tableau 12. L'interaction de deux hydrogènes sur Al₂N₆ donne la structure de symétrie C_{2v} avec 2H sur Al (26a) d'être plus favorable par 50.50 kcal/mole par rapport à la configuration *anti* de symétrie C_{2h} (26b). Concernant l'interaction de quatre atomes d'hydrogène sur Al₂N₆, les calculs montrent que la structure géométrique de symétrie D_{2h} (26c) est la plus stable a un écart énergétique HOMO-LUMO très important de 3.94 eV.

L'effet de l'hydrogénation de deux ou quatre hydrogènes sur Al₂N₆, se traduit par un raccourcissement de 3 % à 4 % de la liaison Al₈-N₃. La diminution de la liaison Al₈-N₃ est tout à fait en accord avec l'augmentation de la population de recouvrement (0.0522 vers 0.1832 (26a) et 0.1713 (26c). Les charges atomiques 0.4293 et 0.9585 d'aluminium Al₈ avant et après l'hydrogénation sont différentes, il s'agit d'un transfert de charge de l'atome d'aluminium vers l'hydrogène.

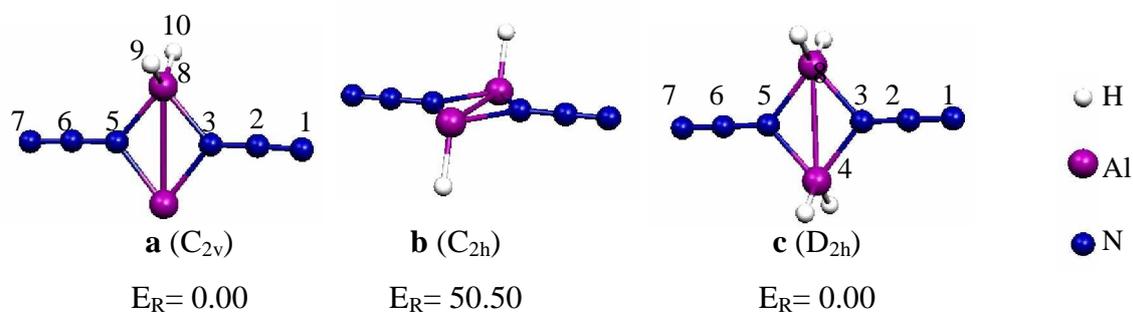


Figure 26 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al₂N₆H₂

Tableau 12 : Principales données de calcul pour géométries optimisées d' Al_2N_6 et $\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_2$ (26a) et $\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_4$ (26c)

Composé		Al_2N_6 D_{2h}	$\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_2$ 26a (C_{2v})	$\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_4$ 26c (D_{2h})
Ecart énergétique HOMO-LUMO		2.18	2.76	3.94
Energie de liaison totale (eV)		-56.92	-64.85	-72.71
Energie de liaison de H (eV)		/	-7.14	-14.19
Les distances (Å)	$\text{N}_1\text{-N}_2$	1.139	1.137	1.134
	$\text{N}_2\text{-N}_3$	1.222	1.221	1.221
	$\text{Al}_4\text{-N}_3$	2.011	2.035	1.948
	$\text{Al}_8\text{-N}_3$	2.011	1.929	1.948
	$\text{Al}_8\text{-Al}_4$	3.182	3.085	2.983
	Al-H	/	1.590	1.590
Les angles (°)	$\text{N}_1\text{-N}_2\text{-N}_3$	180.0	177.4	180.0
	$\text{Al}_8\text{-N}_3\text{-Al}_4$	104.6	102.2	99.9
	$\text{N}_3\text{-Al}_8\text{-N}_5$	75.4	80.3	80.1
charges de Mulliken	N_1	-0.1308	-0.1185	-0.1054
	N_2	0.2751	0.2775	0.2805
	N_3	-0.5735	-0.5880	-0.6027
	Al_4	0.4293	0.4302	0.9342
	Al_8	0.4293	0.9585	0.9342
	H	/	-0.2654	-0.2533
Population de recouvrement	$\text{Al}_8\text{-N}_3$	0.0522	0.1832	0.1713
	$\text{Al}_4\text{-N}_3$	0.0522	0.0428	0.1713

III.5.2-Diagrammes des OM d' $\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_2$

Pour mieux comprendre l'interaction de l'hydrogène avec le composé Al_2N_6 , le mode de coordination de l'hydrogène ainsi que le rôle des orbitales moléculaires d' Al_2N_6 , nous avons construit le diagramme d'interaction des OM obtenu selon un calcul de fragments, représenté sur la figure 27. Les fragments considérés sont Al_2N_6 et le ligand (H....H). Les OM des fragments, générés au moyen d'un calcul 'single point' sont dessinées de part et d'autre de celles d' $\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_2$. Le ligand H...H présente par deux orbitales moléculaires, $1\sigma_g$ occupée et $1\sigma_u$ vacante. Les interactions liantes et les plus significatives entre H_2 et Al_2N_6 en symétrie C_{2v} , sont traduites par les OM $3b_2$ et $7a_1$ caractérisant les liaisons Al-H. Sur cette figure nous avons porté, les dessins de la HOMO, la LUMO et les orbitales qui caractérisent les deux

liaisons Al-H, ainsi que leurs pourcentages en participation d'hydrogène. L'OM $3b_2$ résulte d'une interaction stabilisante, entre l'orbitale vacante $4b_2$ d' Al_2N_6 et l'orbitale $1\sigma_u$ et d'autre déstabilisante avec $6a_1$ occupée, cette interaction traduit le transfert de charge d'aluminium vers l'hydrogène.

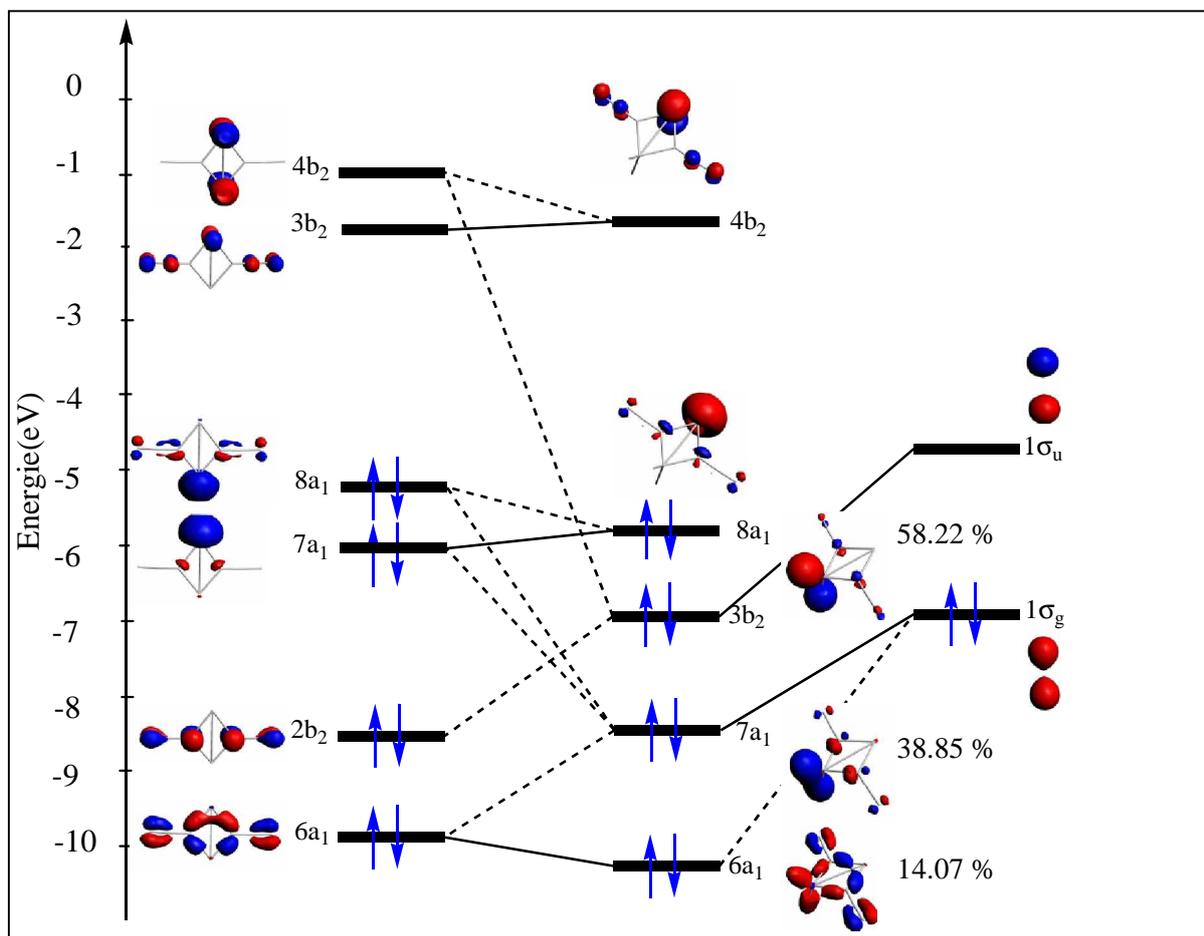


Figure 27 : Diagramme d'interaction des OM du cluster $Al_2N_6H_2$ (26a)

III.5.3-Diagrammes des OM d' $Al_2N_6H_4$

Dans le cas du composé $Al_2N_6H_4$, nous représentons sur la figure 28 le diagramme d'interaction entre Al_2N_6 et le fragment H_4 . Nous avons illustré de part et d'autre sur ce diagramme, les OM du fragment Al_2N_6 à gauche et celles H_4 à droite.

L'analyse du diagramme (figure 28), montre que les OM de symétrie $3b_{1u}$, $1b_{3g}$, $3b_{2u}$ et $5a_{1g}$ traduisant l'interaction liante et la plus significative entre Al_2N_6 et le ligand H_4 caractérisent les quatre liaisons Al-H. Sur cette figure nous avons porté, les dessins de la HOMO, la LUMO et les orbitales qui caractérisent les quatre liaisons Al-H d' $Al_2N_6H_4$.

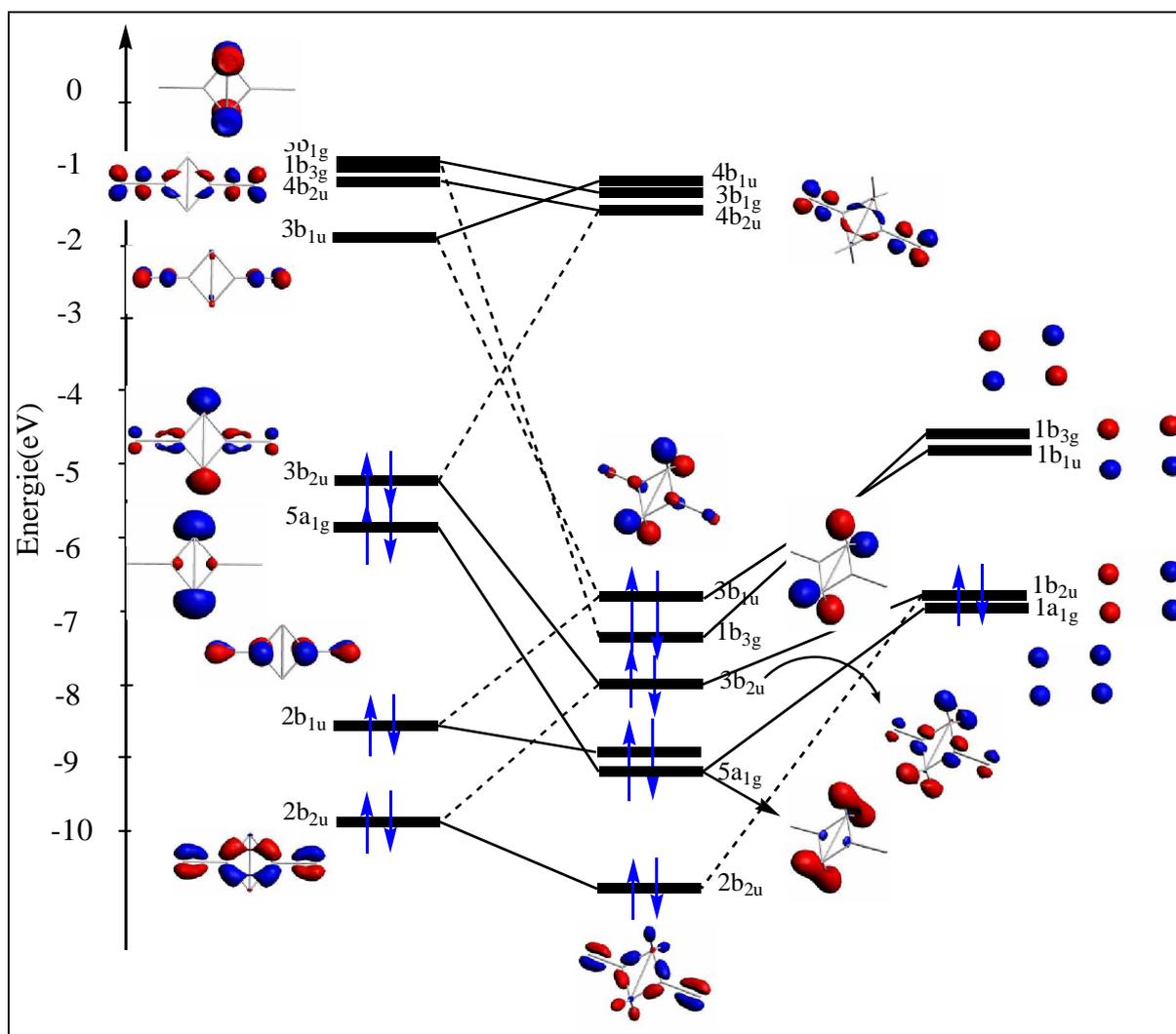


Figure 28 : Diagramme d'interaction des OM du cluster $\text{Al}_2\text{N}_6\text{H}_4$ (26c)

III.6-Etude de l'hydrogénation d' Al_7N

III.6.1-Etude des isomères d' Al_7NH_p ($p=2, 4$)

L'optimisation géométrique des isomères Al_7NH_2 et Al_7NH_4 conduit aux structures moléculaires de symétrie C_1 montrées sur la figure 29. Les principales données structurales et énergétiques correspondantes sont reportées dans le tableau 13. Le composé Al_7NH_2 (29a) est le plus stable, la différence d'énergie avec l'isomère (29b) est de 5.53 kcal/mole, tandis que celle avec l'isomère (29c) est de 6.92 kcal/mole. Pour les isomères d' Al_7NH_4 , le composé (29d) est plus favorable par 4.38 kcal/mole par rapport l'isomère de (29e). L'énergie de liaison de deux H sur Al_7N est -8.12 eV, et celle de quatre H est -13.90 eV. On constate que les clusters d' Al_7NH_2 sont plus stables que d' Al_7NH_4 .

Pendant l'hydrogénation, un changement structural important se produit au niveau les structures les plus stables; l'angle $\text{Al}_6\text{-Al}_3\text{-Al}_7$ augmente de 100.8° vers 113.6° (29a). De plus

le nombre de coordination de N diminue. Les longueurs de liaisons d'Al-Al sont encore augmentées. La valeur de liaison Al-H dans les Al_7NH_2 et Al_7NH_4 dépend de la nature de l'emplacement de l'hydrogène. Al-H prend la valeur de 1.58 jusqu'à 1.61 Å, si l'hydrogène sur le sommet de l'Aluminium. Avec l'augmentation du nombre de coordination de H (pont), la liaison d'Al-H s'allonge vers les valeurs de (1.82 -1.70 Å), (1.85 -1.74 Å) et (1.88 -1.72 Å)

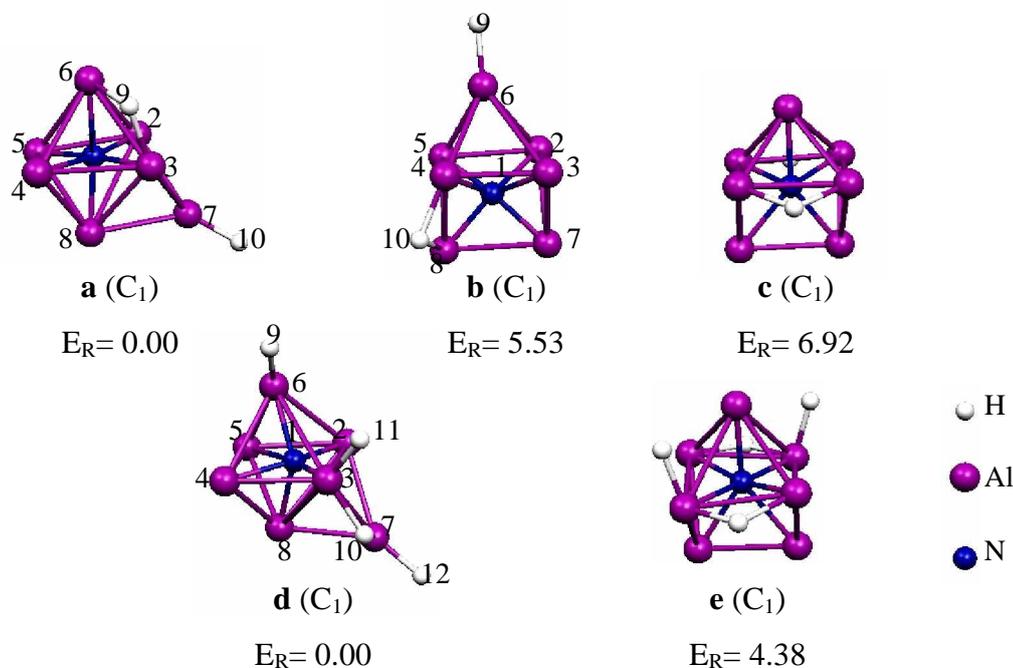


Figure 29 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_7NH_p ($p=2, 4$)

Tableau 13 : Principales données de calcul pour les géométries optimisées d' Al_7N , Al_7NH_2 (29a et 29b) et Al_7NH_4 (29d)

Composé		Al_7N	Al_7NH_2 29a (C_1)	Al_7NH_2 29b (C_1)	Al_7NH_4 29d (C_1)
Ecart énergétique HOMO-LUMO		1.98	1.97	1.53	1.72
Energie de liaison totale (eV)		-29.96	-37.36	-37.12	-44.37
Energie de liaison de H (eV)		/	-8.12	-8.67	-13.90
Distances (Å)	$\text{Al}_2\text{-Al}_5$	2.614	2.707	2.543	2.789
	$\text{Al}_2\text{-Al}_3$	3.016	2.851	2.764	3.034
	$\text{Al}_7\text{-Al}_8$	2.583	2.660	2.664	2.558
	$\text{Al}_2\text{-N}_1$	2.044	1.951	2.059	1.924
	Al-H	/	1.88/1.72 1.601	1.85/1.74 1.614	1.58/1.60 1.70 /1.82
Angles de liaisons (°)	$\text{Al}_2\text{-N}_1\text{-Al}_3$	95.3	95.1	95.3	106.7
	$\text{Al}_3\text{-Al}_2\text{-Al}_5$	90.0	90.0	90.0	94.2

	Al ₆ -Al ₃ -Al ₇	100.8	113.6	107.2	99.0
	Al ₆ -N ₁ -Al ₇	141.9	127.2	141.9	144.4
Charges de Mulliken	N ₁	-1.129	-1.2326	-1.1187	-1.2166
	Al ₆	0.087	0.2699	0.2530	0.4049
	Al ₄	0.1633	0.1538	0.3933	0.0909
	H ₉	/	-0.1876	-0.2324	-0.1930

III.7-Etude de l'hydrogénation d'AlN₇

III.7.1-Etude des isomères d'AlN₇H₂

Parmi les structures géométriques les plus stables d'AlN₇ qui ont été optimisé, l'hydrogénation est faite sur l'isomère de symétrie C_{2v} (22c-chapitre II-). L'hydrogénation au niveau de l'atome d'azote N₆ est plus favorable que sur d'autres positions de la molécule, comme c'est montré sur la figure 30. L'interaction de l'hydrogène au niveau du plan perpendiculaire à la molécule (30a), donne un isomère AlN₇H₂ de symétrie C_{2v} plus stable que l'isomère (30b) si l'hydrogénation est faite au niveau de plan du cluster AlN₇.

Dans le tableau 14, on a donné les valeurs de principales données énergétiques et structurales correspondant aux géométries optimisées d'AlN₇ et AlN₇H₂ (30a et 30b). L'effet de l'hydrogénation d'Al-N se traduit par l'élongation de la liaison Al₃-N₆ (1.714 vers 1.781 Å) qui peut être provient de la perte de la double liaison. De plus on remarque un raccourcissement pour les autres liaisons Al-N des isomères AlN₇H₂. Les résultats de l'analyse de population de Mulliken portant sur les isomères AlN₇H₂ sont donnés dans le tableau 14. La population de recouvrement de la liaison Al₃-N₆ d'AlN₇H₂ est plus faible que celle calculée pour AlN₇ qui vaut 0.569. Cette diminution de la population de recouvrement est tout à fait en accord avec l'allongement de la liaison Al₃-N₆ signalé plus haut.

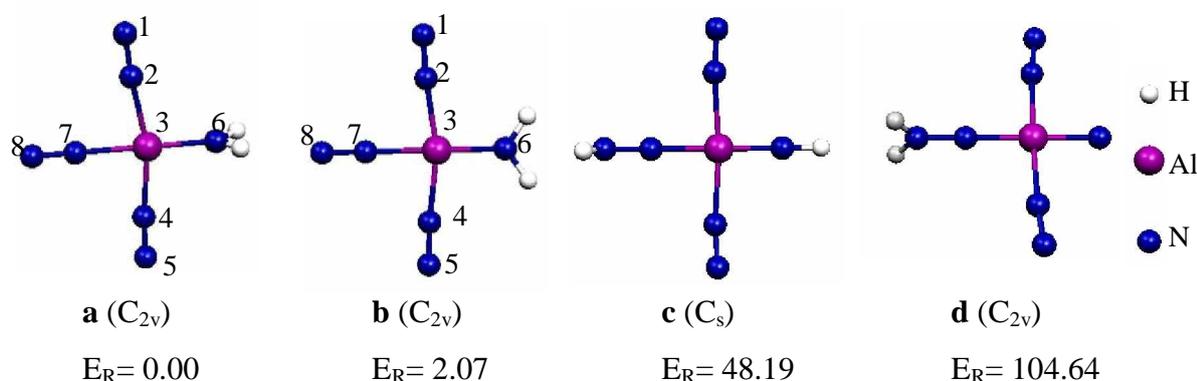


Figure 30 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster AlN₇H₂

Tableau 14: Principales données de calcul pour les géométries optimisées d'AlN₇ et AlN₇H₂ (30a et 30b)

Composé		AlN ₇ C _{2v}	AlN ₇ H ₂ 30a (C _{2v})	AlN ₇ H ₂ 30b (C _{2v})
Ecart énergétique HOMO-LUMO		0.51	0.84	0.31
Energie de liaison totale (eV)		-60.12	-71.57	-71.48
Energie de liaison de H (eV)		/	-8.257	-8.186
Les distances (Å)	N ₁ -N ₂	1.118	1.125	1.126
	Al ₃ -N ₂	1.942	1.899	1.898
	Al ₃ -N ₆	1.714	1.781	1.776
	Al ₃ -N ₇	1.903	1.871	1.854
	N ₇ -N ₈	1.122	1.131	1.135
	N-H	/	1.020	1.02
Les angles (°)	N ₁ -N ₂ -Al ₃	168.7	175.1	175.2
	N ₂ -Al ₃ -N ₄	170.4	164.9	165.8
	N ₆ -Al ₃ -N ₂	94.8	97.6	97.1
charges de Mulliken	N ₁	0.0345	0.0000	0.0022
	N ₂	-0.0900	-0.1180	-0.1358
	N ₆	-0.5638	-0.4293	-0.4364
	N ₇	-0.1109	-0.1578	-0.1830
	N ₈	-0.0450	-0.0167	-0.0283
	Al ₃	0.7408	0.7276	0.8185
	H	/	0.0561	0.0482
population de recouvrement	N ₁ -N ₂	0.6703	0.661	0.644
	Al ₃ -N ₆	0.569	0.329	0.341
	Al ₃ -N ₂	0.198	0.288	0.280
	Al ₃ -N ₇	0.209	0.317	0.319
	N ₇ -N ₈	0.6401	0.6475	0.622

III.7.2-Diagrammes des OM

Pour mieux comprendre l'interaction de l'hydrogène avec le composé AlN₇, ainsi que le rôle des orbitales moléculaires d'AlN₇, nous avons construit le diagramme d'interaction des OM pour les deux isomères AlN₇H₂ de symétrie C_{2v} (30a et 30b) obtenu selon un calcul de fragments, représenté sur la figure 31. Les fragments considérés sont AlN₇ et le ligand H...H. Les OM des fragments, générés au moyen d'un calcul 'single point' sont dessinées de part et

d'autre de celles d'AlN₇H₂. Le ligand H...H présente par deux orbitales moléculaires, 1σ_g occupée et 1σ_u vacante.

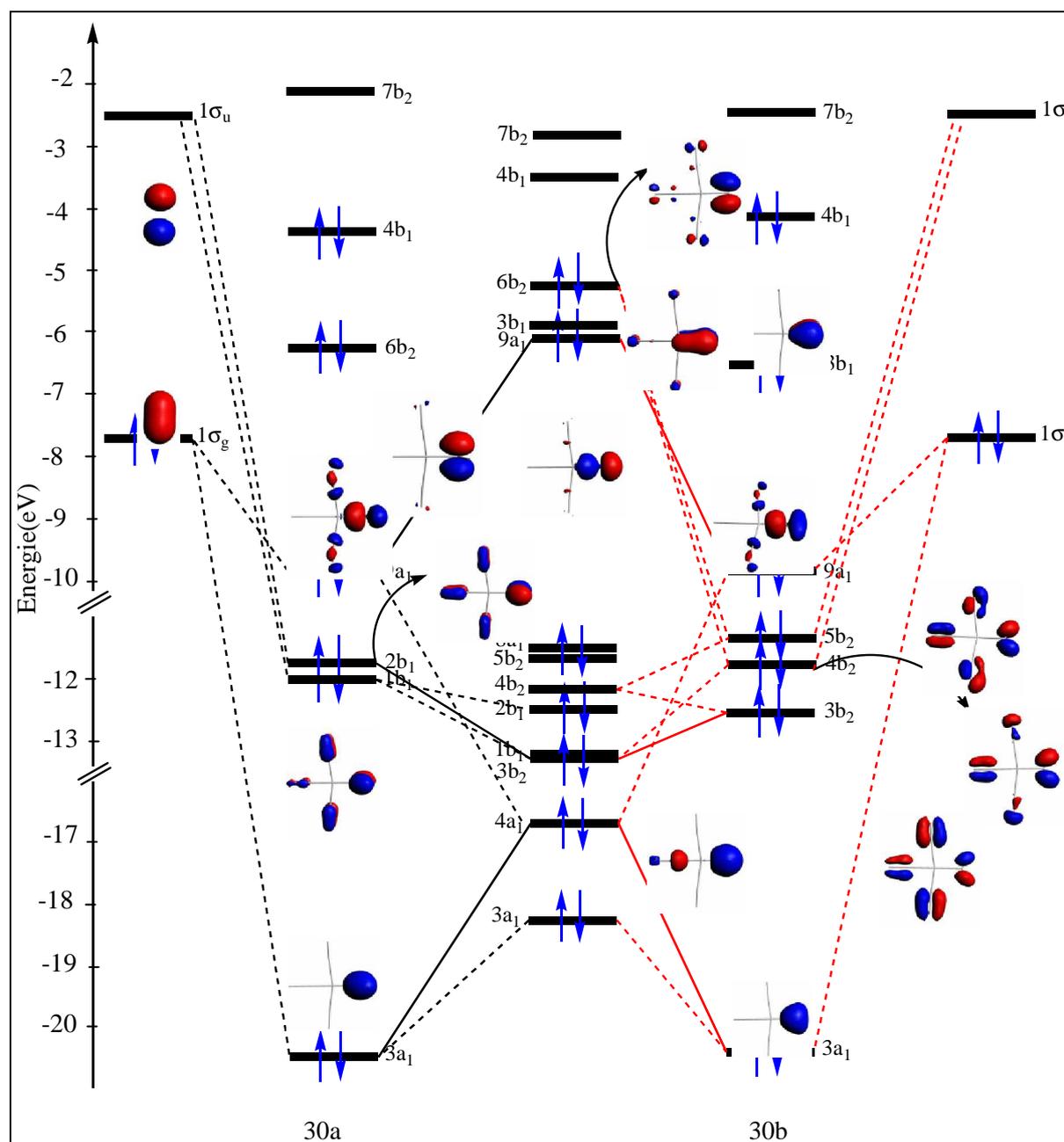


Figure 31 : Diagramme d'interaction des OM des isomères d'AlN₇H₂ (30a et 30b)

Les interactions entre H...H et AlN₇ en symétrie C_{2v} caractérisent les liaisons N-H. Les orbitales d'hydrogène ont une contribution de 10 à 30 %. L'examen de diagramme d'AlN₇H₂ (30a) montre une OM 3a₁ très basse en énergie. Elle résulte d'une interaction liante, entre l'orbitale moléculaire 4a₁ d'AlN₇ et l'orbitale moléculaire 1σ_g. L'orbitale occupée 3b₁ du type π d'AlN₇ interagit d'une façon liante avec 1σ_g du fragment H...H. L'OM de symétrie 6b₂, reste non liante, puisqu'elle est entièrement développée sur l'atome d'azote. Ce qui concerne le

diagramme d' AlN_7H_2 (30b), l'orbitale occupée $6b_2$, non liante d' AlN_7 interagit d'une façon liante avec $1\sigma_u$ du fragment $\text{H}\dots\text{H}$. L'OM de symétrie $3b_1$ d' AlN_7 n'interagit pas avec les OM du fragment H_2 , et constitue l'OM de type π . L'écart énergétique HOMO-LUMO est assez important pour chaque composé (0.84 eV et 0.31 eV respectivement pour 30a et 30b).

IV- Conclusion:

Ü Les résultats concernant la stabilité relative des isomères des clusters $\text{Al}_2\text{N}_2\text{H}_2$ et $\text{Al}_n\text{N}_m\text{H}_p$ ($n+m=6,8$ et $p=2, 4, 6$) identifiés selon les différentes positions des atomes d'hydrogène montre que :

- L'hydrogène préfère l'interaction sur les atomes d'azote des composés Al_2N_4 , Al_3N_5 , AlN_7 et de type Al_nN_m avec $n=m$.
- La structure géométrique des composés AlN_5 , Al_2N_6 et de type Al_nN_m avec $n>m$, permet à l'hydrogène d'interagir sur les atomes d'aluminium et non pas sur l'azote, à l'exception d' Al_6N_2 .

Ü L'analyse des diagrammes d'OM des composés Al_nN_m et $\text{Al}_n\text{N}_m\text{H}_p$ ($n+m=6$ et $p=2, 4, 6$) basée sur les interactions entre les orbitales moléculaires d' Al_nN_m et le fragment H_p , montre que :

- les OF vacantes d' Al_nN_m - délocalisées essentiellement sur les atomes d'aluminium-participent d'une manière liante à la formation des OM caractérisent les liaisons Al-H.
- L'augmentation de l'écart énergétique HOMO-LUMO avec le nombre croissant des atomes d'hydrogène due à la participation des OFV d' Al_nN_m
- Les hydrogènes sont coordonnés selon un mode σ , par ce qu'il n'y a que les orbitales de valence $1s_H$ à considérer.
- Les OM qui représentent les liaisons Al-H sont situées à des niveaux d'énergies comprises entre -5 et -13 eV, plus hauts que les énergies de N-H.

Ü La valeur de la longueur de la liaison Al-H est dépend de la nature de l'emplacement de l'hydrogène. Al-H prend la valeur de 1.58-1.62 Å, si l'hydrogène sur le sommet d'aluminium. Avec l'augmentation du nombre de coordination de l'hydrogène (pont ou three fold), la liaison Al-H s'allonge vers les valeurs de 1.69 Å-1.98 Å.

Ü La grande valeur de l'énergie de liaison de 2H d' $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_2$ (-12.36 eV) prouve que l'interaction entre les deux d'hydrogène sur Al_3N_3 est attractive. Cette énergie est sensiblement plus haute que l'énergie de dissociation de H_2 (-4.6 eV). En conséquence, l'hydrogène est susceptible d'être dissocié sur Al_3N_3

Ü L'analyse des charges de Mulliken montre une augmentation de la charge atomique d'aluminium après l'hydrogénation, ce qui est un effet du transfert de charge aluminium→ hydrogène

V-Références

1. J.J. BelBruno, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 795.
2. D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics (75th ed.), CRC Press, Florida (1995).
3. J.D.Simmons, J.K.McDonald, *J. Mol. Spec.* 41 (1972) 584.
4. ADF version 2006.01, *Theoretical Chemistry* Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
5. L.Guo, H-s Wu, Z -h. Jin, *Appl. Surf. Sci* 242(2005) 88.
6. K.P.Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).

Chapitre IV

Etude de l'halogénéation des clusters Al_2N_2 , Al_4N_2 et Al_2N_4

I-Etude de l'halogénéation du cluster Al_2N_2

I.1 -Etude des isomères de $Al_2N_2X_2$ (X=F, Cl, Br)

Nous avons effectué un calcul sur $Al_2N_2X_2$, dont les deux halogènes prennent différentes positions (voir la figure 1), et calculé les écarts énergétiques HOMO-LUMO. L'isomère $Al_2N_2X_2$ de symétrie C_{2v} avec deux atomes d'halogènes sur le sommet d'aluminium est la plus stable par rapport aux autres configurations étudiées. Les valeurs de l'énergie relative à l'énergie de l'état fondamental des isomères d' $Al_2N_2X_2$ reportées sur la figure 1 sont correspondants à X=F. Le tableau 1 regroupe les résultats de calcul qui déterminent les principales données électroniques et structurales correspondantes aux géométries optimisées d' $Al_2N_2X_2$. La comparaison de paramètres géométriques d' Al_2N_2 avec celles d' $Al_2N_2X_2$, nous révèle le changement dans la zone d'halogénéation, dont la longueur de liaison Al_3-N_2 diminue respectivement de 2.022 Å vers 1.882 Å 1.893 Å et 1.901 Å pour X= F, Cl et Br. L'effet de l'halogénéation se traduit par la diminution de la valeur d'angle $Al_1-N_2-Al_3$ de 144 à 142° et par conséquent l'augmentation de l'angle $N_2-Al_3-N_4$ de 36 à 39°. La longueur de liaison Al-X augmente avec le rayon atomique dans la série $F < Cl < Br$.

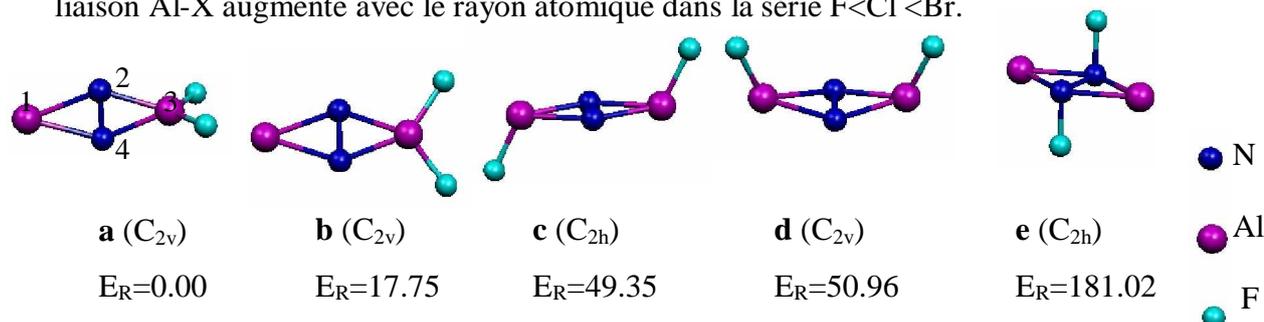


Figure 1 : Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $Al_2N_2F_2$

Tableau 1 : Principales données électroniques et structurales calculées pour les géométries $Al_2N_2X_2$ (X=F, Cl, Br)

Composé		Al_2N_2	$Al_2N_2F_2$	$Al_2N_2Cl_2$	$Al_2N_2Br_2$
Ecart énergétique HOMO-LUMO		1.75	1.72	1.80	1.78
Les distances (Å)	Al_1-N_2	2.022	2.024	2.033	2.027
	Al_2-N_3	2.022	1.882	1.893	1.901
	N_2-N_4	1.261	1.282	1.278	1.278
	Al-X	/	1.642	2.079	2.244
Les angles (°)	$Al_1-N_2-Al_3$	143.7	141.6	141.9	142.0
	$N_2-Al_3-N_4$	36.3	39.8	39.5	39.3

I.2-Analyse des charges de Mulliken

L'analyse des charges de Mulliken des clusters d' Al_2N_2 et d' $\text{Al}_2\text{N}_2\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br) est illustrée dans le tableau 2. L'analyse de Mulliken montre effectivement une augmentation de la charge atomique d'aluminium après l'halogénéation du cluster Al_2N_2 , puisqu'elle passe de 0.3489 à 1.6217 (X=F), 0.9118 (X=Cl) et 0.9790 (X=Br). Cela est le résultat du transfert de charge aluminium→halogène.

Tableau 2 : Charges nettes de Mulliken des composés Al_2N_2 et $\text{Al}_2\text{N}_2\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br)

Composé		Al_2N_2	$\text{Al}_2\text{N}_2\text{F}_2$	$\text{Al}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$	$\text{Al}_2\text{N}_2\text{Br}_2$
Les charges de Mulliken	N_2	-0.3489	-0.3823	-0.3468	-0.3475
	Al_1	0.3489	0.3958	0.3979	0.3912
	Al_3	0.3489	1.6217	0.9118	0.9790
	X	/	-0.6264	-0.3080	-0.3376

II-Etude de l'halogénéation d' Al_4N_2

II.1-Etude des isomères d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$

Nous avons effectué un calcul sur $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br), dont les deux halogènes prennent différentes positions comme c'est montré sur la figure 2. L'halogénéation au niveau des atomes d'aluminium du cycle (2a) est la plus favorable. Les énergies relatives à l'énergie de l'état fondamental des isomères d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$ sont correspondants à X=F.

Les paramètres structuraux et énergétiques obtenus suite à l'optimisation des géométries d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$ en symétrie D_{2h} (2a) sont regroupés dans le tableau 3. Les composés d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$, sont caractérisés par des écarts énergétiques HOMO-LUMO importants comprises entre 2.54 et 2.67 eV. Les distances calculées d'Al-X augmentent avec le rayon atomique dans la série d'halogène $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$. Pendant l'halogénéation, les longueurs des liaisons Al-N diminuent légèrement, l'angle de liaison $\text{Al}_3\text{-N}_2\text{-Al}_6$ diminue, tandis que celle de $\text{N}_2\text{-Al}_3\text{-N}_4$ augmente

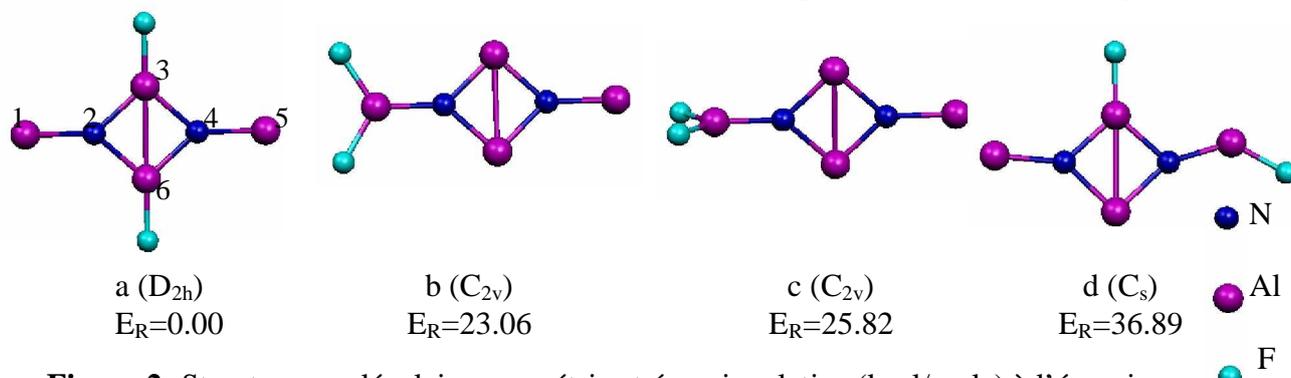


Figure 2: Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$

Tableau 3: Principales données énergétiques et structurales calculées pour les géométries Al_4N_2 et $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$ en symétrie D_{2h}

Composé		Al_4N_2	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2$	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{Br}_2$
Ecart énergétique HOMO-LUMO		1.05	2.54	2.67	2.59
Les distances (Å)	$\text{Al}_1\text{-N}_2$	1.819	1.799	1.803	1.799
	$\text{Al}_2\text{-N}_3$	1.832	1.818	1.818	1.816
	$\text{Al}_3\text{-Al}_6$	2.493	2.432	2.431	2.427
	Al-X	/	1.647	2.079	2.248
Les angles (°)	$\text{Al}_3\text{-N}_2\text{-Al}_6$	85.7	84.0	83.9	83.8
	$\text{N}_2\text{-Al}_3\text{-N}_4$	94.3	96.0	96.1	96.2

II.2-Analyse des charges de Mulliken

Nous avons effectué une analyse des charges de Mulliken, pour les composés d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$ du F, Cl et Br, les résultats sont reportés dans le tableau 4. La charge atomique portée par l'aluminium du cycle est très élevée comparée à celle avant l'halogénéation. Cela est le résultat du transfert important de charge aluminium→halogène. Par ailleurs, la charge atomique d'azote augmente après l'halogénéation.

Tableau 4: Charges nettes de Mulliken des composées $\text{Al}_4\text{N}_2\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br)

Composé		Al_4N_2	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2$	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$	$\text{Al}_4\text{N}_2\text{Br}_2$
Les charges de Mulliken	N_2	-1.0755	-1.1646	-1.1384	-1.1345
	Al_1	0.3513	0.3542	0.3539	0.3535
	Al_3	0.7242	1.4478	1.1253	1.1577
	X	/	-0.6374	-0.3408	-0.3767

II.3-Diagramme d'OM d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2$ et $(\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2)^{2+}$

Nous avons tracé le diagramme d'interaction des OM du composé $\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2$ en symétrie D_{2h} , basé sur un calcul de fragments Al_4N_2 et 2F et représenté sur la figure 3. Les OM les plus significatives des deux fragments et celles d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2$ sont représentées sur ce diagramme. L'analyse du diagramme montre des interactions de type σ entre les OM du fragment Al_4N_2 , en particulier celles de symétrie $1b_{2u}$ et $2a_{1g}$ avec les OM σ du fluor, ces interactions caractérisent les liaisons Al-F et décrites par les OM de symétrie $2b_{2u}$ et $3a_{1g}$. L'OM $2b_{2u}$

résulte d'une interaction entre $1b_{2u}$ et $2\sigma_u$ vacante, elle traduit un transfert de charge d' Al_4N_2 vers le fluor.

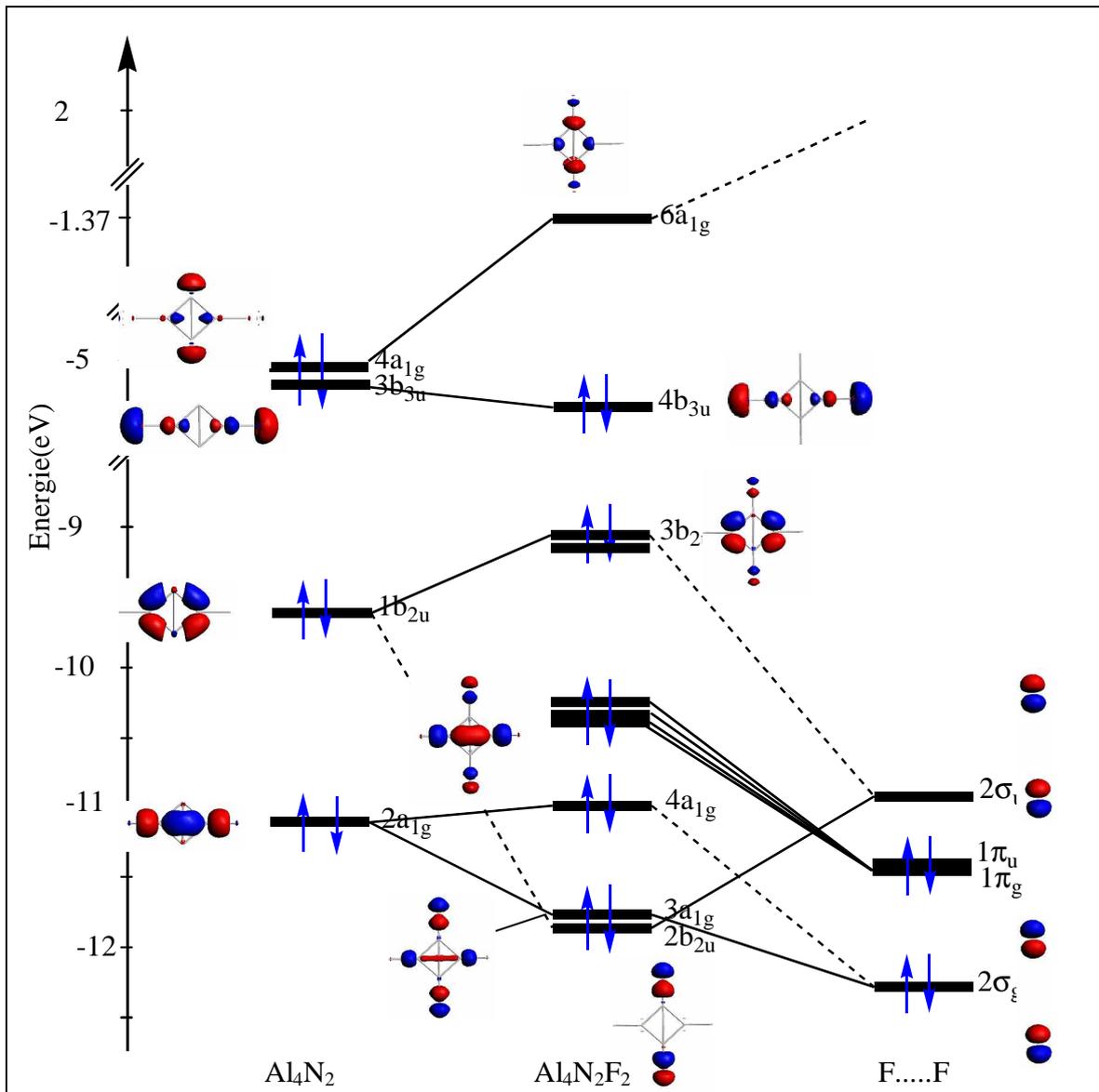


Figure 3 : Diagramme d'interaction des OM du cluster $Al_4N_2F_2$ (2a)

Comme on peut le voir sur le diagramme (figure 3), l'HOMO d' $Al_4N_2F_2$ a un caractère antiliant. Ceci suggère que cette géométrie moléculaire pourrait être stable avec deux électrons de moins. L'oxydation d' $Al_4N_2F_2$ vers $(Al_4N_2F_2)^{2+}$ conduit à la stabilisation de tous les niveaux énergétiques des OM par rapport à ceux d' $Al_4N_2F_2$ (figure 4), encore le dépeuplement de l'OM $4b_{3u}$. Lorsqu'on enlève deux électrons, la distance de la liaison Al_3-N_2 augmente légèrement de 1.818 à 1.827 Å.

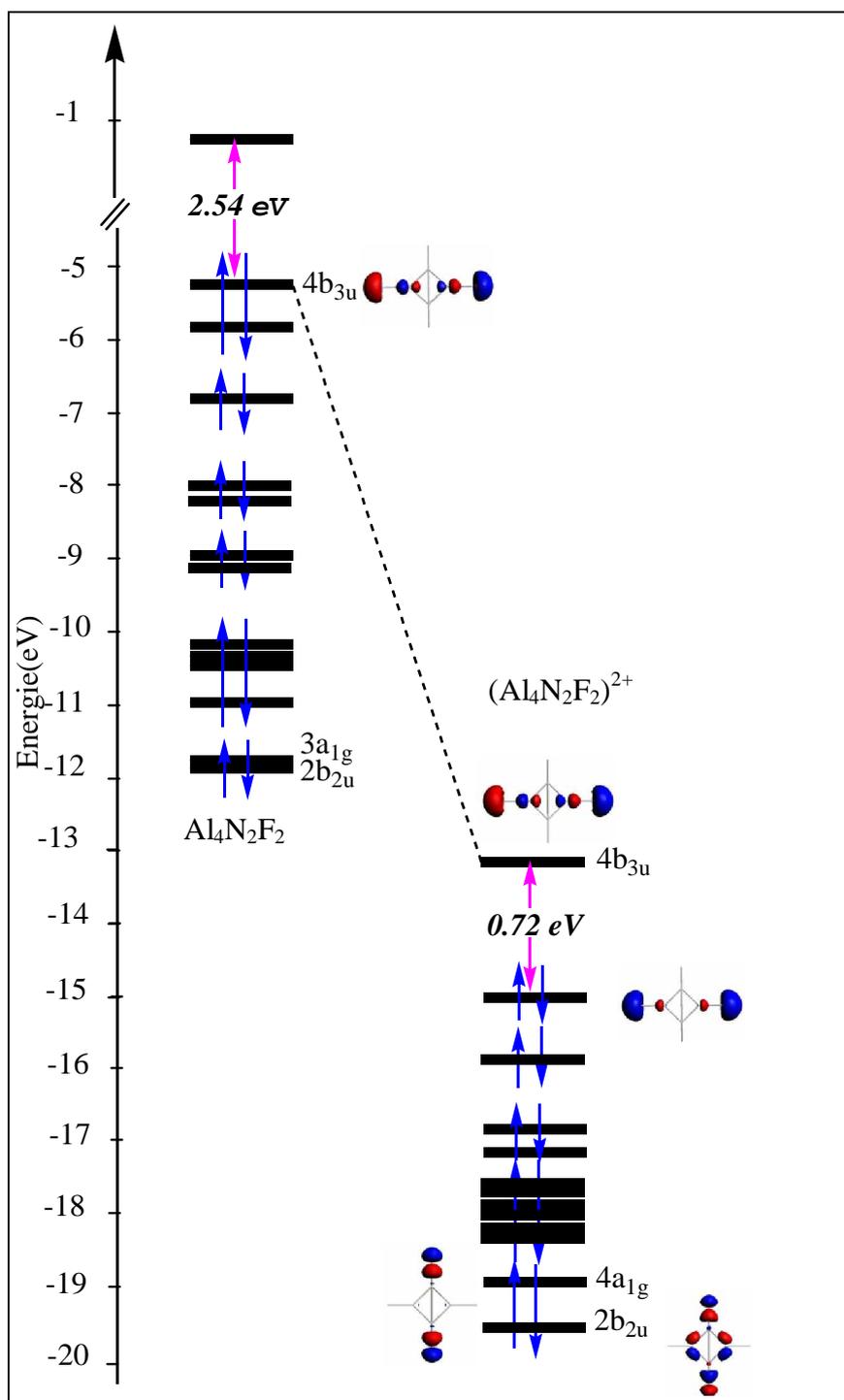


Figure 4 : Diagramme des OM de $(\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2)^q$ ($q=0, +2$)

II.4-Diagramme d'OM d' $\text{Al}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ et $(\text{Al}_4\text{N}_2\text{Cl}_2)^{2+}$

Pour étudier l'effet des ligands Cl sur la structure géométrique et électronique du composé Al_4N_2 , nous avons construit le diagramme d'interaction des OM obtenu selon un calcul de fragments, représenté sur la figure 5. Les fragments considérés sont Al_4N_2 et le ligand Cl...Cl.

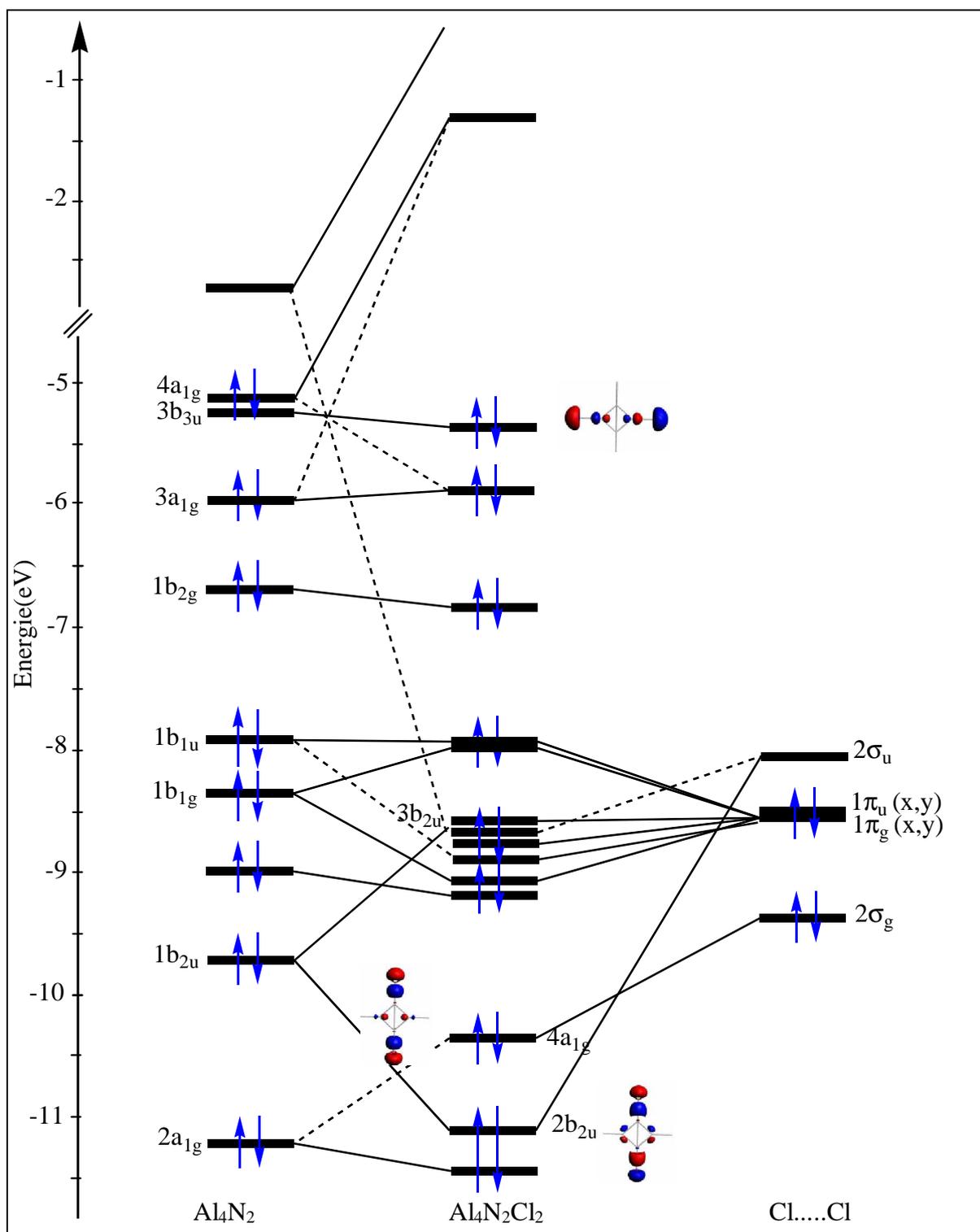


Figure 5 : Diagramme d'interaction des OM du cluster $\text{Al}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ (2a)

L'analyse du diagramme des OM (figure 5) montre les interactions les plus significatives entre Al_4N_2 et 2Cl , sont traduites par les OM $2b_{2u}$, $4a_{1g}$, $1b_{1u}$ et $1b_{1g}$. En outre l'interaction de type σ qui caractérise les liaisons $\text{Al}-\text{Cl}$ est décrite par les OM $2b_{2u}$ et $4a_{1g}$.

L'OM $2b_{2u}$ résulte d'une interaction entre $1b_{2u}$ et $2\sigma_u$ vacante, elle traduit un transfert de charge d' Al_4N_2 vers le chlore.

Comme on peut le constater sur le diagramme (figure 5), la HOMO d' $Al_4N_2Cl_2$ a un caractère antiliant. Ceci suggère que cette géométrie moléculaire pourrait être plus stable avec deux électrons moins.

L'oxydation d' $Al_4N_2Cl_2$ vers $(Al_4N_2Cl_2)^{2+}$ conduit à la stabilisation de tous les niveaux énergétiques des OM par rapport à ceux d' $Al_4N_2Cl_2$ (figure 6) et encore au dépeuplement de l'OM $4b_{3u}$. Lorsqu'on enlève deux électrons, la liaison Al_3-N_2 augmente légèrement de 1.818 à 1.835 Å.

L'étude du diagramme énergétique et orbitales d' $(Al_4N_2Cl_2)^{2+}$ (figure 6), montre que les interactions entre le chlore et les orbitales d' Al_4N_2 dans le composé $(Al_4N_2Cl_2)^{2+}$ sont de type σ .

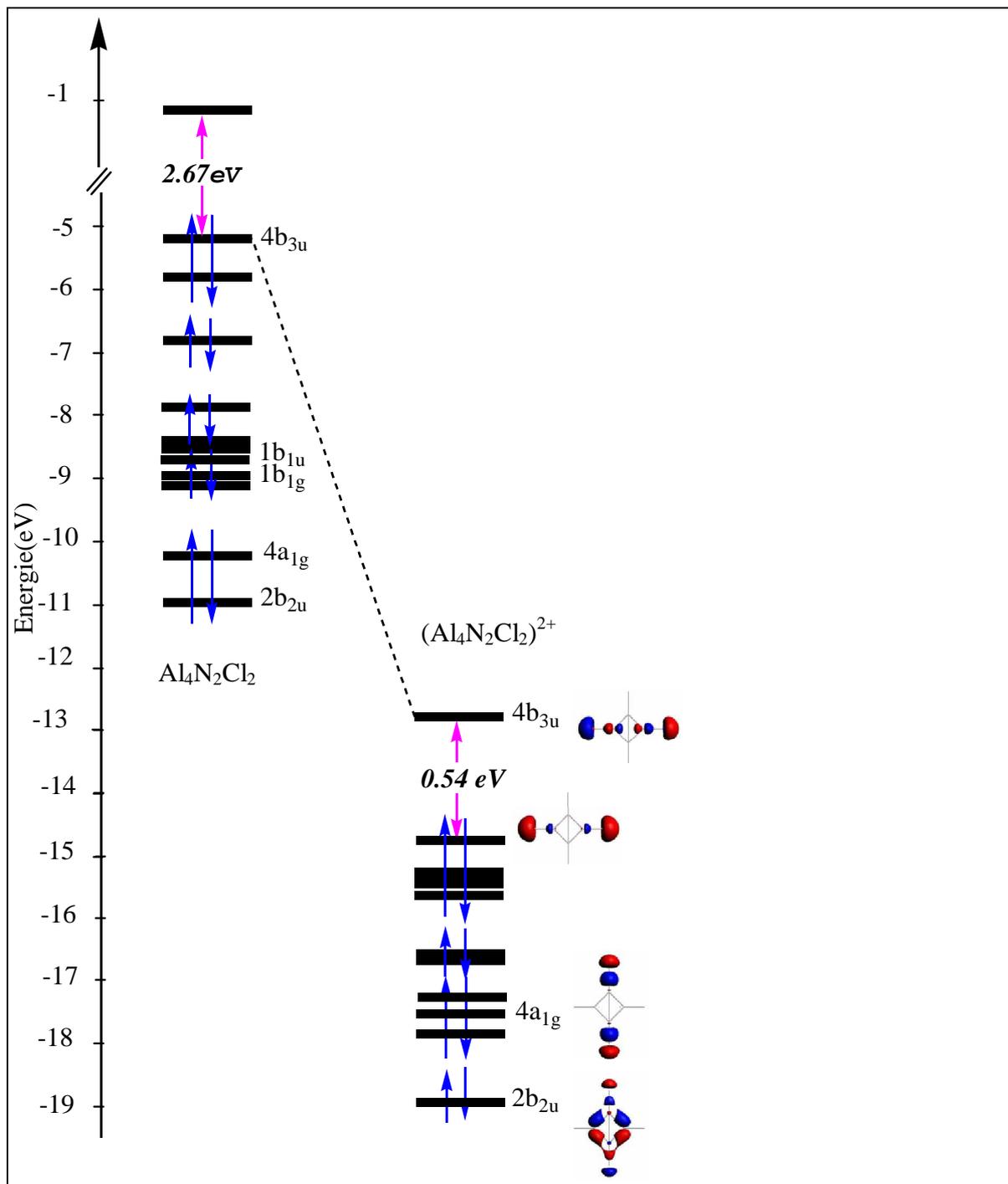


Figure 6 : Diagramme des OM de $(Al_4N_2Cl_2)^q$ ($q= 0, +2$)

III- Etude de l'halogénéation d' Al_2N_4

III.1-Etude des isomères d' $Al_2N_4X_2$ ($X=F, Cl, Br$)

Nous avons effectué un calcul sur $Al_2N_4X_2$ ($X=F, Cl, Br$), dont les deux halogènes prennent différentes positions comme c'est montré sur la figure 7. L'halogénéation au niveau des atomes d'aluminium (7a) est plus favorable que sur Al et N en position adjacente et non

adjacente (7b, 7c, 7d et 7e). Les énergies relatives à l'énergie de l'état fondamental des isomères d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{X}_2$ sont ressemblables à $\text{X}=\text{F}$.

Les paramètres structuraux et énergétiques obtenus suite à l'optimisation des géométries d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{X}_2$ en symétrie C_{2v} sont regroupés dans le tableau 5. Les composés d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{X}_2$, sont caractérisés par des écarts énergétiques HOMO-LUMO importants comprises entre 2.37 et 2.43 eV. Les distances calculées d'Al-X augmentent avec le rayon atomique dans la série d'halogène $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$.

Lors de l'halogénéation, les longueurs de liaison Al-N diminuent légèrement, l'angle de liaison $\text{Al}_6\text{-N}_1\text{-Al}_2$ augmente, tandis que celle de $\text{N}_1\text{-Al}_2\text{-N}_3$ diminue.

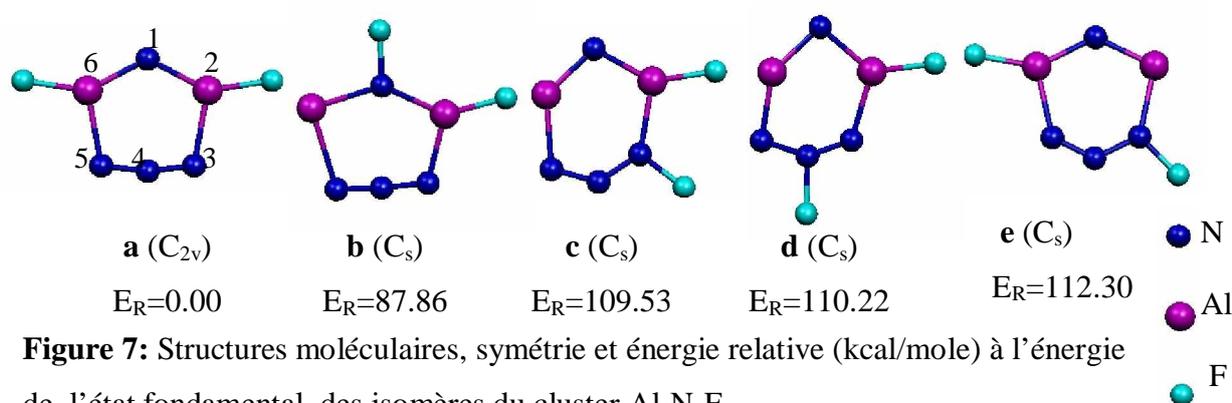


Figure 7: Structures moléculaires, symétrie et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster $\text{Al}_2\text{N}_4\text{F}_2$

Tableau 5: Principales données énergétiques et structurales calculées pour les géométries Al_2N_4 et $\text{Al}_2\text{N}_4\text{X}_2$ en symétrie C_{2v}

Composé		Al_2N_4	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{F}_2$	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{Br}_2$
Ecart énergétique HOMO-LUMO		1.38	2.38	2.43	2.37
Les distances (Å)	$\text{Al}_2\text{-N}_1$	1.738	1.716	1.717	1.726
	$\text{Al}_2\text{-N}_3$	2.017	1.970	1.986	1.966
	$\text{N}_3\text{-N}_4$	1.192	1.175	1.175	1.176
	$\text{Al}_2\text{-Al}_6$	2.945	3.023	3.048	3.037
	Al-X	/	1.642	2.068	2.226
Les angles (°)	$\text{Al}_6\text{-N}_1\text{-Al}_2$	115.9	123.6	125.1	123.2
	$\text{N}_1\text{-Al}_2\text{-N}_3$	113.9	108.1	107.1	108.1

III.2-Analyse des charges de Mulliken

Nous avons effectué une analyse de charges de Mulliken, pour les composés d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{X}_2$ du F, Cl et Br, les résultats sont reportés dans le tableau 6. La charge atomique portée par

l'aluminium est très élevée comparée à celle avant l'halogénéation. Cela est le résultat du transfert important de charge aluminium→halogène.

Par ailleurs, dans le cas d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{F}_2$, la charge atomique +1.2715 d'aluminium est plus grande comparée à celle calculée pour d'autres composés halogénés, elle traduit le caractère ionique de la liaison Al-F.

Tableau 6: Charges nettes de Mulliken des composées $\text{Al}_2\text{N}_4\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br)

Composé		Al_2N_4	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{F}_2$	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{Br}_2$
Les charges De Mulliken	N_1	-0.8298	-0.9341	-0.8905	-0.8809
	Al_2	0.6519	1.2715	0.9371	0.9609
	X	/	-0.6175	-0.3104	-0.3407

III.3-Diagramme d'OM d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{F}_2$

Nous avons tracé le diagramme d'interaction des OM du composé $\text{Al}_2\text{N}_4\text{F}_2$ en symétrie C_{2v} basé sur un calcul de fragments Al_2N_4 et 2F et représenté sur la figure 8.

Les OM les plus significatives des deux fragments et celles d' $\text{Al}_2\text{N}_4\text{F}_2$ sont représentées sur ce diagramme. L'analyse du diagramme montre des interactions de type σ entre les OM du fragment Al_2N_4 , en particulier celles de symétrie $4b_2$ et $3b_2$ avec les OM σ du fluor, ces interactions caractérisent les liaisons Al-F. L'OM $4b_2$ résulte d'une interaction entre $3b_2$ et $2\sigma_u$ vacante, elle traduit un transfert de charge d' Al_2N_4 vers les deux fluors.

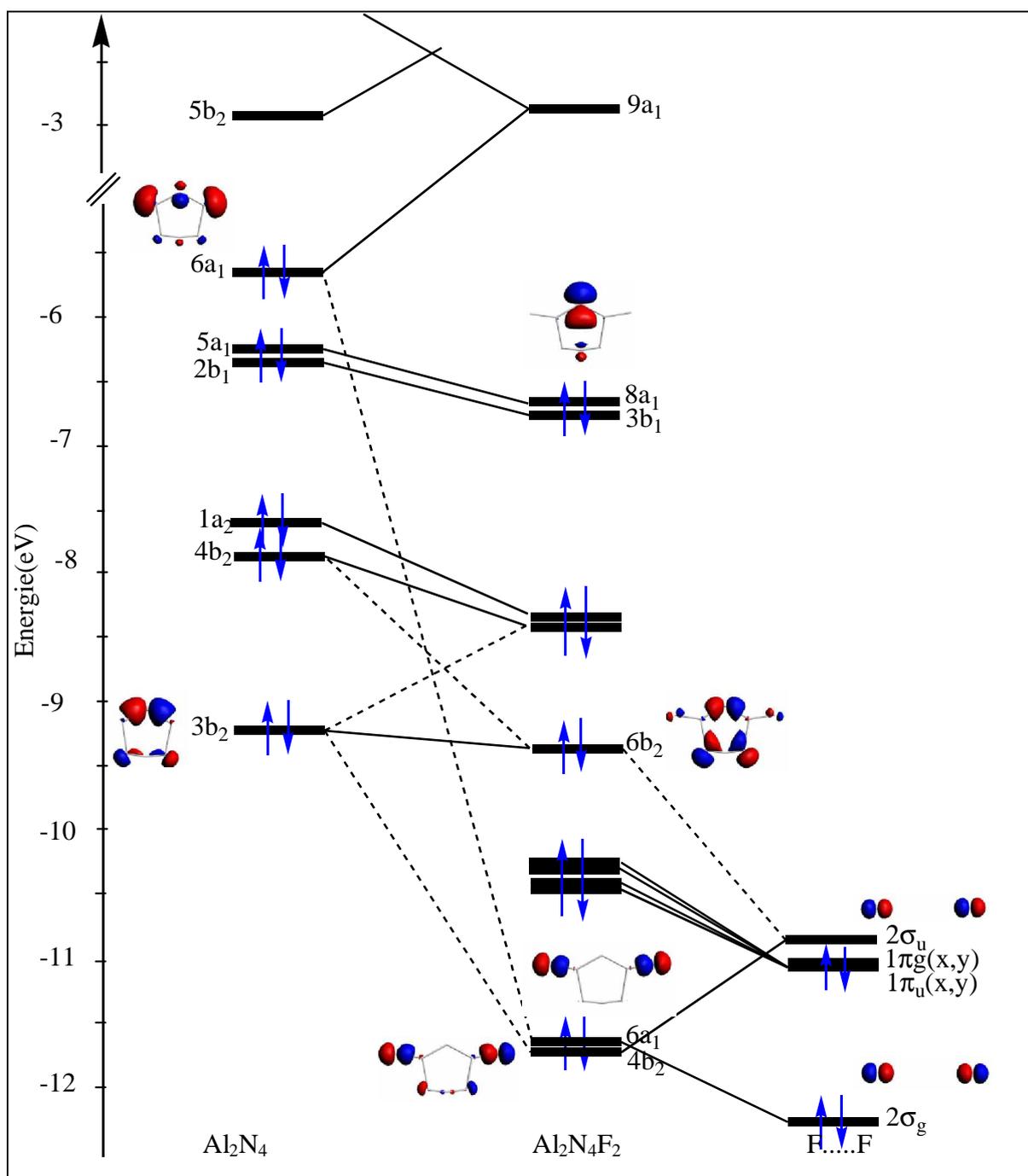


Figure 8 : Diagramme d'interaction des OM du cluster $\text{Al}_2\text{N}_4\text{F}_2$ (7a)

III.4-Diagramme des OM du cluster $\text{Al}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$

Pour étudier l'effet des ligands Cl sur la structure géométrique et électronique du composé Al_2N_4 , nous avons construit le diagramme d'interaction des OM obtenu selon un calcul de fragments, représenté sur la figure 9. Les fragments considérés sont Al_2N_4 et le ligand $\text{Cl}\dots\text{Cl}$.

L'analyse du diagramme des OM (figure 9) montre les interactions les plus significatives entre Al_2N_4 et 2Cl , sont traduits par les OM $4b_2$, $6a_1$, $6b_2$ et $1a_2$. En outre l'interaction de type

Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste en l'étude structurale et électronique des clusters mixtes d'aluminium et d'azote de type Al_nN_m ($n+m=6,8$), ainsi la détermination de leurs stabilité en fonction de la variation du ligand (hydrogène ou halogène).

L'étude a été réalisée à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide du logiciel ADF. Toutes les géométries optimisées dans cette étude correspondent à des états stationnaires à l'aide de calcul de fréquences des modes normaux de vibration.

L'étude de la structure électronique et moléculaire des clusters d'aluminium d'azote de la formule générale Al_nN_m ($n + m = 6, 8$) a permis d'établir les géométries les plus stables et les regrouper en trois familles :

- Al_nN_m avec $n=m$.
- Al_nN_m avec $n>m$.
- Al_nN_m avec $n<m$.

L'analyse structurale et électronique de ces trois groupes des clusters, nous ont permis de citer les conclusions suivantes :

- Les configurations de l'état fondamental de la majorité des clusters qui nous avons étudiés, présentent des structures plane.
- Les composés de type Al_nN_m avec $n \geq m$, ne préfèrent pas la présence des liaisons N-N.
- les liaisons alternées aluminium-azote jouent un rôle cruciale dans les clusters de type Al_nN_m ($n = m$), ce dernier montre également une tendance vers les structures tridimensionnelles.
- L'étude d' Al_nN_m ($n > m$) montre que les atomes d'azote préfèrent d'être piéger entre les atomes d'aluminium; et ne pas sur la périphérie de la molécule.
- Dans les clusters Al_nN_m avec $n < m$, les entités N_2 et N_3 sont toujours un arrangement dominant dans leurs configurations structurales. L'existence de cycle N_n ($n=4-7$) est défavorable, à l'exception d' AlN_5 .

L'étude des isomères des clusters $Al_2N_2H_2$ et $Al_nN_mH_p$ ($n + m = 6, 8$ et $p = 2, 4, 6, 8$) permet de dégager les remarques suivantes :

- L'hydrogène favorise l'interaction sur les atomes d'azote des composés Al_2N_4 , Al_3N_5 , AlN_7 et Al_nN_m ($n=m$), pendant que les atomes d'aluminium sont les plus favorables, dans le cas des composés AlN_5 , Al_2N_6 et Al_nN_m ($n>m$), en raison de l'existence des atomes d'azote entre les atomes d'aluminium.
- La grande valeur de l'énergie de liaison de 2H d' $Al_3N_3H_2$ (-12.36 eV) prouve que l'interaction entre les deux d'hydrogène sur Al_3N_3 est attractive. Cette énergie est sensiblement plus haute que l'énergie de dissociation de H_2 (-4.6 eV). En conséquence, l'hydrogène est susceptible d'être dissocié sur Al_3N_3 .
- La valeur de la longueur de liaison Al-H est dépend de la nature de l'emplacement de l'hydrogène. Al-H prend la valeur de 1.58-1.62 Å, si l'hydrogène sur le sommet d'aluminium. Avec l'augmentation du nombre de coordination de l'hydrogène (pont ou three fold), la liaison d'Al-H s'allonge vers les valeurs de 1.69 Å-1.98 Å.

L'analyse des diagrammes d'OM des composés Al_nN_m et $Al_nN_mH_p$ ($n+m=6$ et $p=2, 4, 6$) montre que :

- les OF vacantes d' Al_nN_m - délocalisées essentiellement sur les atomes d'aluminium- participent d'une manière liante à la formation des OM caractérisent les liaisons Al-H.
- L'augmentation de l'écart énergétique HOMO-LUMO avec le nombre croissante des atomes d'hydrogène due à la participation des OFV d' Al_nN_m .
- Les OM qui représentent les liaisons Al-H sont situées à des niveaux d'énergies comprises entre -5 et -13 eV, plus hauts que les énergies de N-H.

Lors de notre étude de l'halogénéation des clusters Al_2N_2 , Al_4N_2 et Al_2N_4 , nous avons également étudié les propriétés électroniques et structurales de ces composés en déterminant les paramètres géométriques, les charges atomiques et les diagrammes d'interactions d'OM. Les résultats ont montré que :

- Les halogènes (F, Cl, Br) favorisent les sites d'aluminium.
- Les composés $Al_4N_2X_2$ et $Al_2N_4X_2$ ($X=F, Cl, Br$) présentaient des écarts énergétiques plus grands que ceux d' Al_4N_2 et Al_2N_4 .
- L'analyse des charges de Mulliken a montré une augmentation de la charge positive d'aluminium après l'halogénéation, ce qui est un effet du transfert de charge aluminium → halogène.

- En ce qui concerne les liaisons Al-X, l'étude des diagrammes d'OM a montré que les halogènes sont coordonnés à l'aluminium selon un mode σ .

Les résultats obtenus nous encouragent à étudier l'effet de la substitution électrophile (acides, alkyles,...) sur les clusters mixtes d'aluminium-azote.

Annexes

Annexe A

Détails de calcul

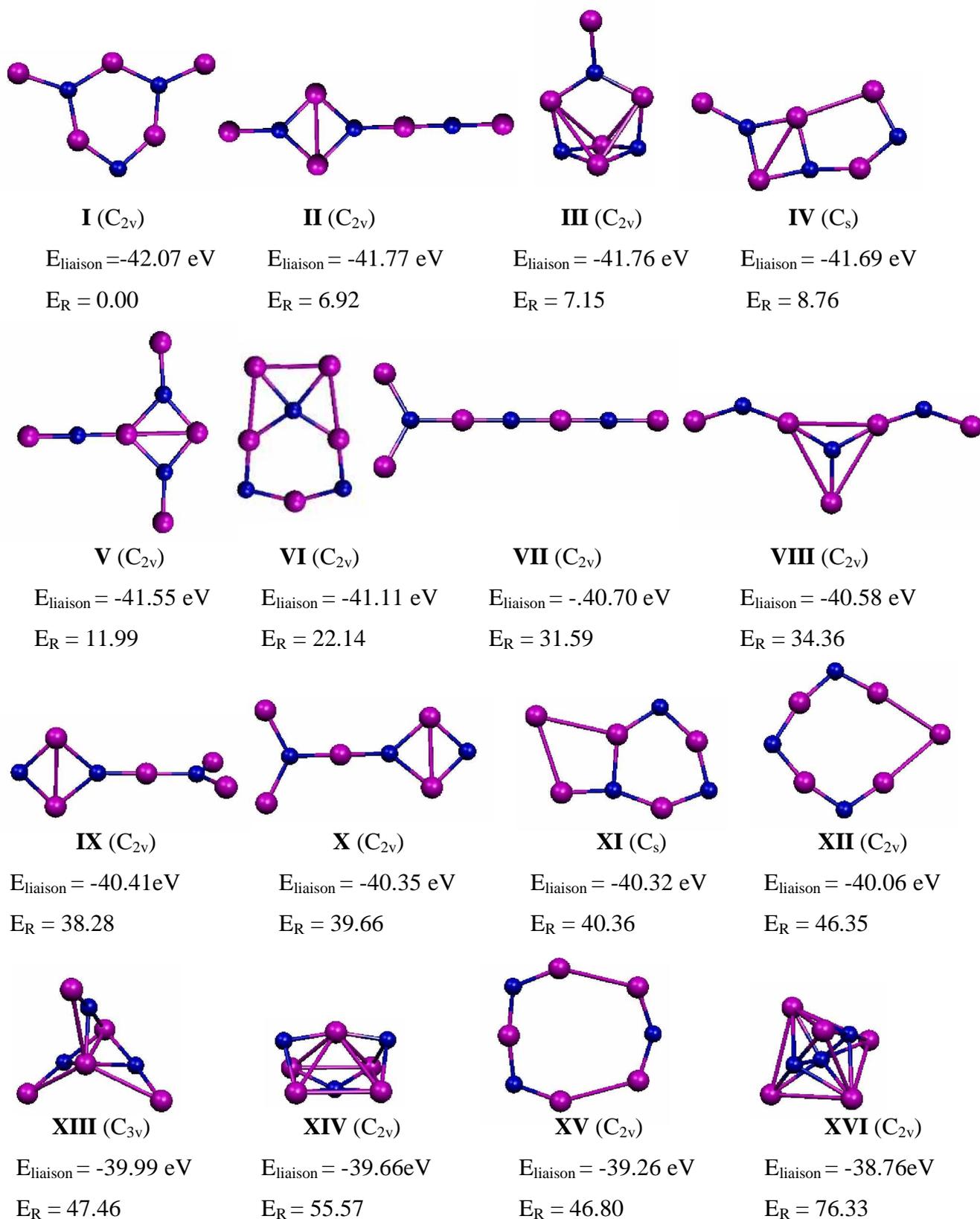
Dans notre travail, nous avons effectué, sur les clusters d'aluminium d'azote des calculs au moyen de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais « *Density functional Theory* ») [1,2] à l'aide du programme ADF (*Amsterdam Density Functional*) sous la version 2006 [3]. Nous avons utilisé l'*approximation de la densité locale (LDA)* [4] pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation. La paramétrisation de *LDA* qui a été utilisée est de *Vosko, Wilk et Nusair* [5]

Dans nos calculs, nous avons traité les états *Al* ($1s^2 2s^2 2p^6$), *N* ($1s^2$) *F* ($1s^2$), *Cl* ($1s^2 2s^2 2p^6$) et *Br* ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$) comme étant des états de cœur, et les états *Al* ($3s^2 3p^1$), *N* ($2s^2 2p^3$), *H* ($1s^1$), *F* ($2s^2 2p^5$), *Cl* ($3s^2 3p^5$) et *Br* ($4s^2 4p^5$) comme étant des états de valence. Les bases d'orbitales utilisées sont la base de type triple-zêta polarisé. Les isomères des clusters d'aluminium d'azote ont été optimisés avec une convergence d'énergie de 10^{-3} Hartree et 10^{-2} Hartree /Angstrom comme convergence de gradient. Les clusters étudiés ont été caractérisés comme des minimums sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Références

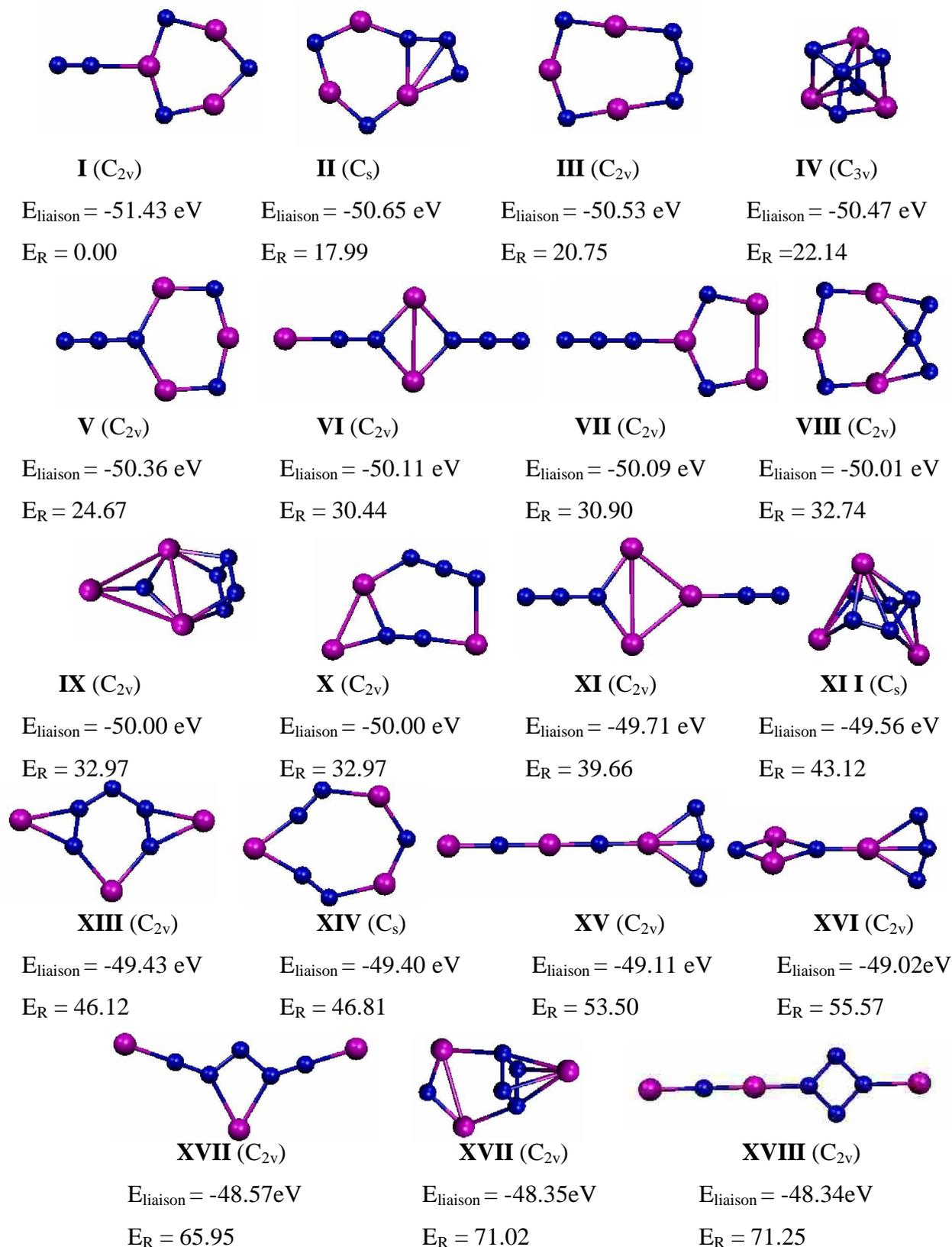
- (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
(b) G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
- (a) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Theo. Chim. Acc* 99 (1998) 391.
(b) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1.
(c) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J.G. Snijders, T. J. Ziegler, *Comput. Chem.* 22 (2001) 931.
(d) R.G.Parr, W.Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- ADF version 2006.01, *Theoretical Chemistry* Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13 244.
- S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.

Annexe B



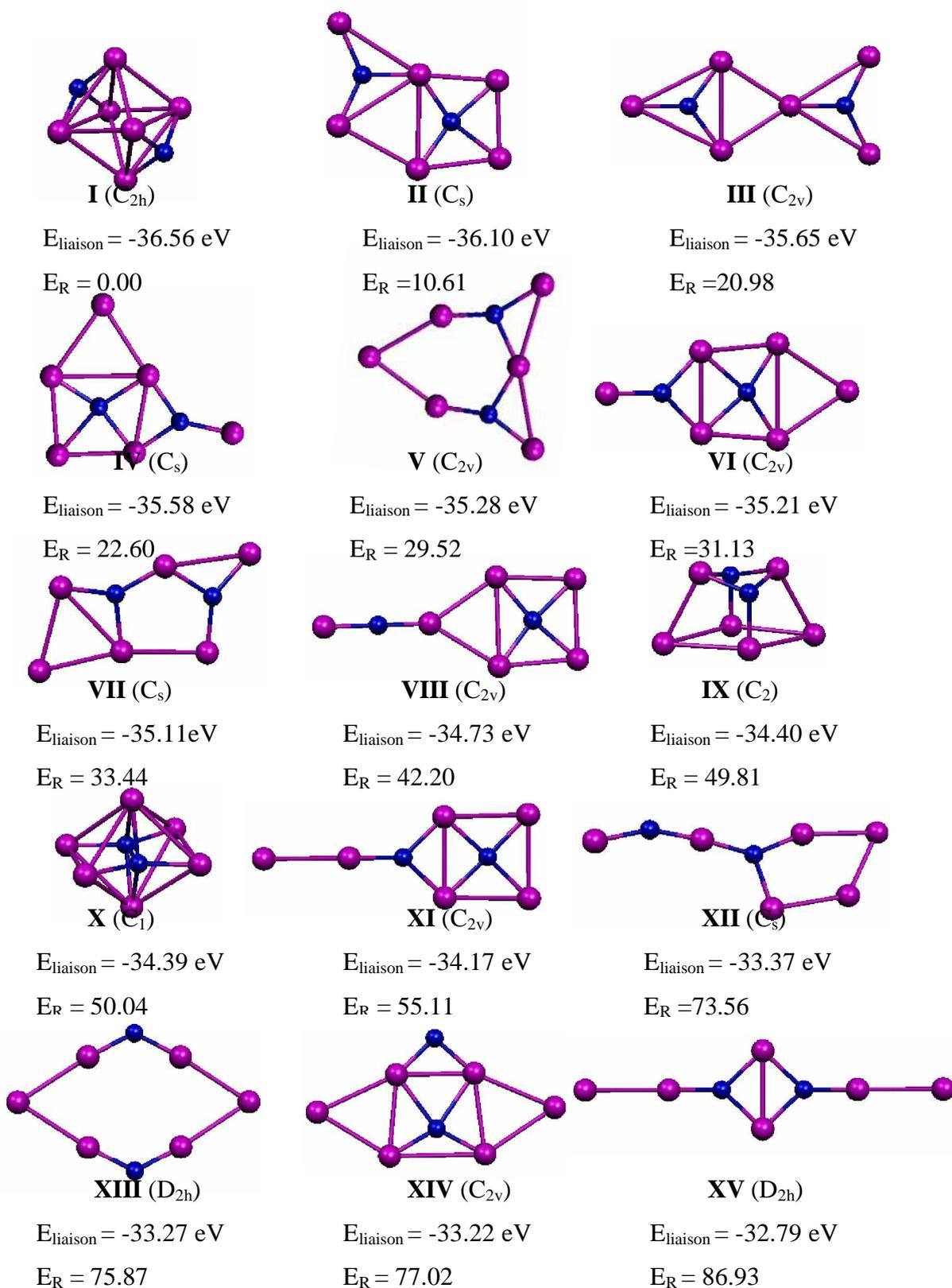
Structures moléculaires, symétrie, énergie de liaison et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_5N_3

Annexe C



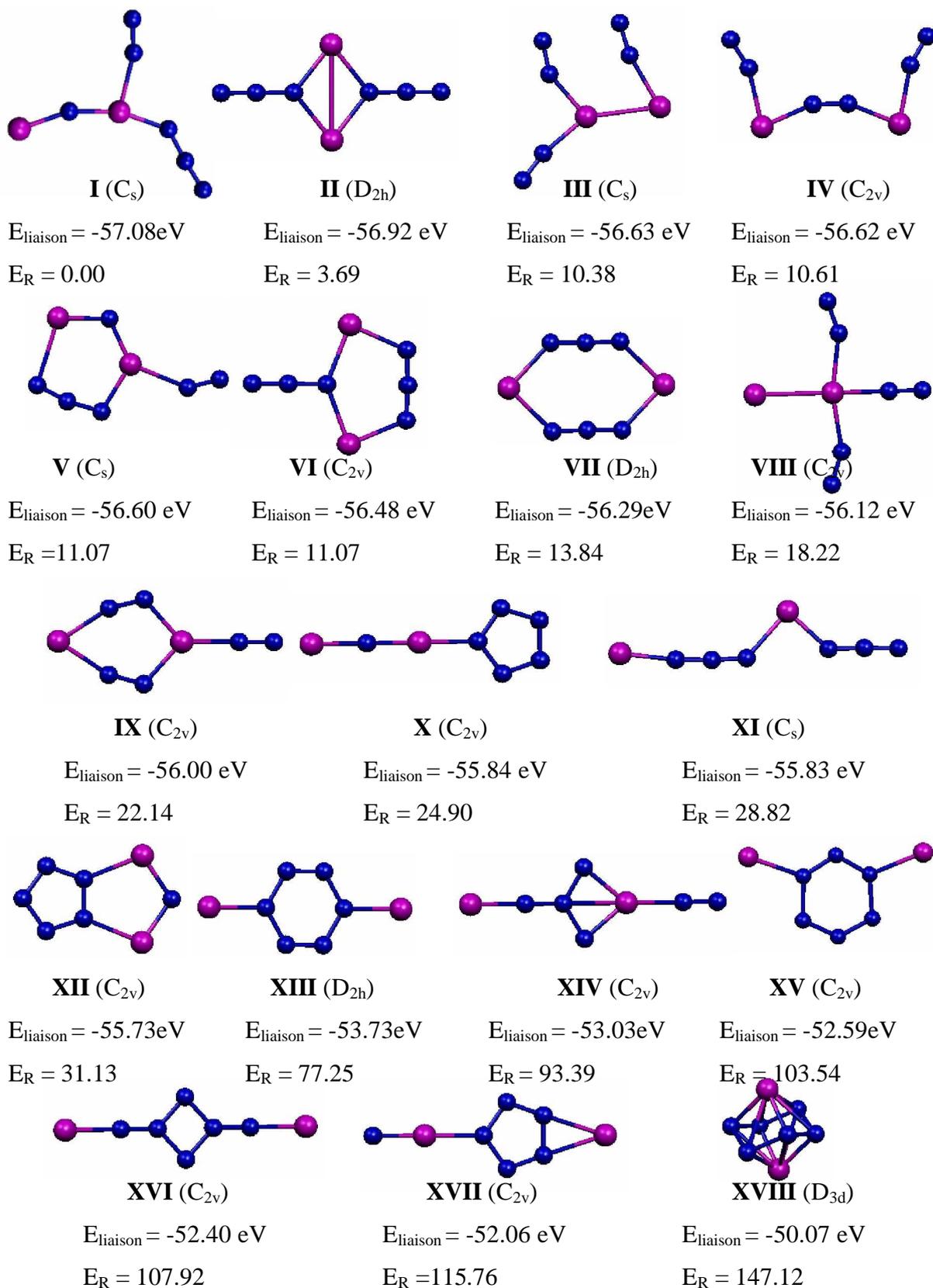
Structures moléculaires, symétrie, énergie de liaison et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_3N_5

Annexe D



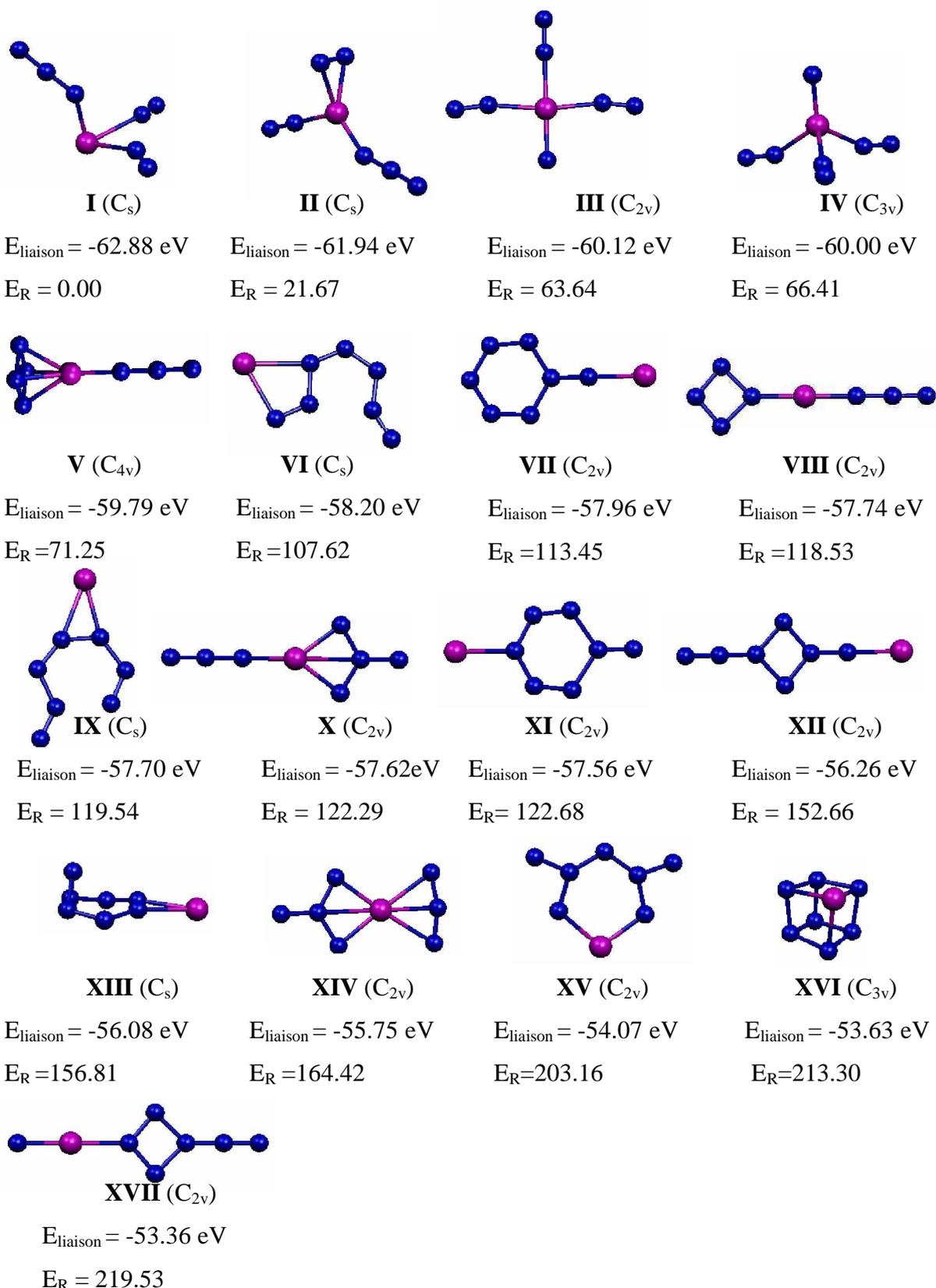
Structures moléculaires, symétrie, énergie de liaison et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al_6N_2

Annexe E



Structures moléculaires, symétrie, énergie de liaison et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster Al₂N₆

Annexe F



Structures moléculaires, symétrie, énergie de liaison et énergie relative (kcal/mole) à l'énergie de l'état fondamental des isomères du cluster AlN_7

Résumé:

Ce travail concerne l'étude de la structure électronique des clusters mixtes d'aluminium-azote, et la détermination de leurs stabilités en fonction de la variation du ligand (hydrogène ou halogène), en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du programme ADF 2006.01 et la méthode LDA avec la base 6-311G(d).

Les résultats d'optimisation structurale des composés Al_nN_m ($n>m$) prouvent que les atomes d'azote préfèrent d'être piégés entre les atomes d'aluminium. Dans les composés de type Al_nN_m avec $n \leq m$, les liaisons alternées aluminium-azote jouent un rôle crucial dans leurs structures.

Les résultats de l'interaction de l'hydrogène et les halogènes sur les clusters mixtes d'aluminium-azote montrent des grands écarts énergétiques HOMO/LUMO.

Mots clés: AlN, les clusters d'aluminium-azote, la théorie de la fonctionnelle de la densité Orbitales moléculaires, HOMO/LUMO, état fondamental, hydrogène, halogène, énergie de liaison

Abstract:

This work concerns the study of the electronic structure of aluminum nitride clusters, and the determination of their stabilities according to the variation of the ligand (hydrogen or halogen), using density functional theory (DFT) and LDA method with the basis set of 6-311G(d).

The resulting geometries of Al_nN_m ($n>m$) clusters show that the nitrogen atom prefers to be trapped and not to be on the periphery. In the compounds of the type Al_nN_m with $n \leq m$, the alternating Al-N bonds play a crucial role in their structures.

Interactions of hydrogen and halogen with aluminum nitride clusters show large highest occupied and lowest unoccupied molecular-orbital gaps.

Keywords: AlN, aluminum nitride clusters, density functional theory, molecular orbital, HOMO/LUMO, ground state, hydrogen, halogen, bond energy.

ملخص:

هذا العمل يتعلق بدراسة التركيب الإلكتروني للمركبات مختلطة الألمنيوم و الأزوت, وتأثير الهيدروجين و الهالوجين على هيكل الجزيء، بالاعتماد على نظرية DFT وذلك بواسطة النظرية التقريبية LDA المتوفرة في برنامج

.FDA2006.01

نتائج تحسين الهيكل للمركبات IA_nN_m ($m < n$) تبين ان ذرات الازوت تفضل أن تكون محاصرة بين ذرات الألمنيوم. في حين المركبات IA_nN_m ($m > n$); تناوب الروابط $IA-N$ يلعب دورا هاما في استقراريتها. التفاعل بين الهيدروجين أو الهالوجين والمركبات مختلطة الألمنيوم و الازوت يؤدي الى فجوات طاقوية $HM00 /OMUL$ كبيرة.

كلمات مفتاحية: DFT، AIN، المركبات مختلطة الألمنيوم و الازوت، محطات جزيئية، طاقة الرابطة، $OHOM /OMUL$ ، هيدروجين، هالوجين.