

N° d'ordre : 32/2011-M/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTÉ DE PHYSIQUE



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

En: Physique

Spécialité : Physique Théorique

Par : M^{elle} : HAMILOUD Leïla

Thème :

**ETUDE THEORIQUE AB INITIO DES INTERACTIONS
ATOMIQUES MODELISEES PAR DES POTENTIELS
EMPIRIQUES**

Soutenu publiquement, le 18/ 04/2011 devant le Jury composé de

Mme. F. CHAFA	Professeur (USTHB)	Présidente
Mr. A.KELLOU	Professeur (USTHB)	Directeur de thèse
Mr. M.DJEBLI	Professeur (USTHB)	Examineur
Melle. B. ALILI	Maître de Conférences (USTHB)	Examinatrice

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant... !

A Mes Chers Parents qui n'ont jamais épargné un effort pour
m'encourager et me donner la volonté pour finir ce travail.

A tous les membres de ma famille. Merci de m'avoir constamment
soutenu

Un grand Merci !

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique théorique de la faculté de physique de l'U.S.T.H.B

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Abdelhafid Kellou qui a assuré, avec un grand intérêt, la direction de ce travail de mémoire pendant deux ans. Son expérience, son regard éclairé et sa patience m'ont été toujours précieux. Qu'il soit ici rassuré de toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à la présidente de jury de ma thèse pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail : Le Professeur Fouzia. Chafa, Chef de département physique théorique.

J'ai un très grand plaisir à remercier le Professeur Mourad Djebli d'avoir accepté d'examiner le travail de ce mémoire.

Un grand merci à Mademoiselle Baya Alili, Maître de conférences, pour avoir accepté de se joindre aux membres de jury de mon mémoire.

Ce travail a été effectué avec l'aide infiniment précieuse de Madame Malika Gallouze Maître assistante, avec qui j'ai appris l'essentiel des codes de simulation numériques mises en œuvre en l'occurrence le code Abinit. Qu'elle reçoive ici toute ma reconnaissance pour ses compétences.

Mes remerciements vont aussi aux collègues du laboratoire de Physique Théorique et du laboratoire de Physique de la Matière Condensée de la Faculté de Physique de l'U.S.T.H.B.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Liaisons et interactions atomiques

I.1. Introduction.....	4
I.2. Classification périodique des éléments.....	4
I.3. Liaisons atomiques et cohésion de la matière.....	5
I.3. 1. Liaison ionique.....	5
I.3. 2. Liaison covalente	6
I.3. 3. Liaison métallique.....	6
I.3. 4. Liaisons faibles	7
I.4. Interactions atomiques	8
I.4.1. Interactions entre atomes liés.....	9
I.4.2. Interactions entre atomes non liés.....	9
I. 5. Potentiels empiriques	10
I. 6. Les matériaux.....	14
I. 6. 1. Introduction.....	14
I. 6. 2. Les métaux et leurs alliages	14
I. 6. 3. Les assemblages d'atomes	15

Chapitre II : Théorie et modélisation

II. 1. Introduction	17
II. 2. Problème à N corps.....	17
II. 3. Approximation de Born Oppenheimer	18
II. 4. La théorie de la fonctionnelle de la densité	19
II. 4. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	19

II. 4. 2. Equations de Kohn et Sham.....	20
II. 4. 3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	24
II. 5. Méthode des pseudopotentiels.....	25
II. 6. Techniques de calculs ab initio utilisées.....	27
II.6.1. Le code ab initio utilisé	27
II. 6. 2. Etude de convergence	31
II. 6. 3. Définitions des paramètres énergétiques ab initio.....	33
 Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction	36
III.2. Systèmes diatomiques	36
III.2.1. Choix du pseudo-potentiel et calculs ab initio des paramètres d'équilibre.....	36
III.2.2. Modèle empirique pour reproduire les paramètres d'équilibre	41
III. 3. Molécules à trois atomes	46
III. 3.1. Le modèle énergétique	46
III. 3. 2. Calcul ab initio des paramètres d'équilibre et ajustement par des potentiels harmoniques.....	46
III.4. Modélisation des solides cristallins.....	51
III.4.1. Les éléments simples : résultats obtenus.....	51
III.4.2. Les composés binaires: résultats obtenus.....	56
III.5. Etude de l'interaction gaz-surface d'aluminium	58
 Conclusion générale	 62
Références	64

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'évolution et le progrès de l'humanité sont étroitement liés à la connaissance et à la maîtrise de matériaux qui sont devenus aujourd'hui une science à part entière, particulièrement le génie des matériaux qui a pour objectif l'amélioration des propriétés macroscopiques des matériaux destinés à l'industrie. Ces derniers dépendent essentiellement de leurs structures électroniques. Pour cela, l'établissement des propriétés énergétiques et structurales des différents systèmes moléculaire et cristallin, nécessite l'utilisation de techniques et de codes de calcul des structures électroniques. Il existe aujourd'hui un ensemble de codes de calcul qui permettent de réaliser des simulations numériques pouvant expliquer et même prédire un certain nombre de grandeurs physiques tels les énergies de liaison, les énergies de cohésion et les paramètres structuraux des différents matériaux. Ces codes s'appuient sur des théories relativement récentes comme celle de la fonctionnelle de la densité (DFT :Density Functional Theory) pour décrire la matière dans le formalisme de la mécanique quantique. La puissance de cette simulation numérique est capable d'établir des ponts solides entre les différentes échelles de la matière. Ce qui ouvrira des perspectives inégalées en technologie.

Actuellement, les méthodes *ab initio* sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales de divers systèmes physiques. Nous appelons ces outils : les calculs *ab initio*, de part, leur particularité à ne dépendre d'aucune paramétrisation extérieure. Ils ont parfois pu remplacer des expériences irréalisables en laboratoire. La puissance de ces calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'idée fondamentale de la DFT est de déterminer l'énergie propre de l'état fondamental en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Pour cela, les positions spatiales des noyaux ainsi que le nombre d'électrons par atome, sont des variables de la densité électronique d'un système étudié. Etant donné que les électrons de ces systèmes sont soumis à l'attraction coulombienne électrons/noyaux ainsi qu'à la répulsion supposée coulombienne électrons/électrons, l'énergie de l'état fondamental est fortement liée à ces

interactions. La densité exacte et l'énergie de l'état fondamental du système étudié, sont obtenues à partir de la formulation Kohn et Sham (1965). Cette proposition consiste à s'intéresser à N états mono-électroniques (N est le nombre d'électrons du système) appelés états de Kohn et Sham.

Notre travail a pour but de contribuer à la détermination par la méthode *ab initio*, des paramètres d'équilibres des molécules diatomiques et triatomiques (H_2 , O_2 , N_2 , OH , NH , CH , NO , CO , H_2O , CH_2 , NH_2 , CO_2 et NO_2), la structure cristalline la plus stable et le paramètre de réseau des éléments simples (Al , Li , Si et C), l'énergie de formation des composés binaires $AlLi$, SiC et Al_3Li dans différentes structures et l'énergie d'adsorption des gaz diatomiques, H_2 , O_2 , N_2 , OH , NH , CH , NO et C,O sur une surface d'aluminium (001).

Tous les calculs de ce travail sont réalisés à l'aide du code ABINIT qui implémente une banque de pseudo-potentiels avec une base d'ondes planes. Le pseudo potentiel approprié pour nos systèmes sera choisi en testant les pseudos potentiels, de Troullier-Martins (TM) à norme conservée, Goedecker, Teter et Hutter (GTH) et de Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH).

Le présent travail s'articule sur trois chapitres :

- Dans le premier nous présentons les principales notions concernant les interactions interatomiques qui peuvent être décrites par des potentiels empiriques tels : Lennard Jones, Morse, UBER, Buckingham et des potentiels harmoniques.
- Le deuxième chapitre est consacré à la méthode de calcul utilisée où nous rappelons les principes et les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la méthode des pseudos potentiels.
- Le troisième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux. Ce chapitre est composé de trois parties : La première partie est destinée à l'étude des propriétés énergétique (énergie de liaison à l'équilibre) et structurale (longueur de liaison, l'angle d'ouverture et les constantes de force) des systèmes diatomique et triatomique. Dans le cas des systèmes diatomiques nous ajustons les résultats de la variation de l'énergie en fonction de la distance en utilisant les potentiels empiriques à deux corps, Lennard Jones, Morse, UBER et Buckingham, dans le but de trouver le type d'interaction existant et de

reproduire les paramètres d'équilibre. Par contre dans les systèmes triatomiques nous utilisons les potentiels harmoniques pour déterminer les constantes de force. La deuxième partie est dédiée à la modélisation des structures cristallines des éléments simple et binaire pour déterminer les paramètres structuraux d'équilibres ainsi que l'énergie de cohésion et de formation. La variation de l'énergie en fonction du volume est ajustée en utilisant l'équation d'état de Murnaghan pour déterminer le volume et les paramètres d'équilibre pour chaque structure. La troisième partie est consacrée à l'étude de l'interaction gaz-surface, en calculant les énergies d'adsorption des gaz diatomiques sur la surface de l'aluminium.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE I

LIAISONS ET INTERACTIONS ATOMIQUES

I.1. Introduction

La matière se présente sous quatre états : solide, liquide, gaz et plasma selon les conditions thermodynamiques du milieu (température, pression, etc...). Les propriétés de la matière dépendent essentiellement de la nature chimique des atomes qui la constituent et des interactions interatomiques. L'état solide diffère des autres états par le fait que les constituants de la matière sont liés entre eux par des liaisons fortes qui peuvent être sous forme de liaisons : covalente, ionique, métallique, et même de Van der Waals. Ces liaisons sont responsables de leurs propriétés physiques et chimiques.

I.2. Classification périodique des éléments

La classification périodique est le moyen d'ordonner et de classer les éléments chimiques dans un tableau qui s'avère d'une simplicité remarquable pour organiser l'ensemble de ces éléments en fonction de leur numéro atomique, de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que de leur configuration électronique.

Ainsi chaque colonne présente les éléments ayant la même structure électronique externe. La première colonne contient les métaux alcalins (sauf H), la deuxième les métaux alcalino-terreux, l'avant-dernière les halogènes et la dernière les gaz nobles (ou gaz rares). Les trois quarts des éléments du tableau sont des métaux sauf les métalloïdes (B, Si, As, Te, Ge, Sb, Po), les halogènes, les gaz rares ainsi que H, C, N, O, P, S et Se. En allant du haut vers le bas dans une même colonne, les électrons de la couche externe sont écrantés vis-à-vis du noyau par les électrons des couches inférieures. Dans cette direction l'énergie d'ionisation, l'électronégativité et l'affinité électronique augmentent, alors que le rayon atomique et la liaison métallique diminuent.

Chaque ligne du tableau (appelée période) correspond à une couche électronique, identifiée par son nombre quantique principal, noté n : il y a sept couches électroniques connues à l'état fondamental, donc sept périodes dans le tableau périodique standard, numérotées de 1 à 7. Si on se déplace de la gauche vers la droite l'énergie d'ionisation, l'électronégativité, l'affinité électronique et l'activité chimique des éléments non métalliques

augmentent. Par contre, la taille atomique, la nature métallique et l'activité chimique diminuent pour les métaux.

I.3. Liaisons atomiques et cohésion de la matière

L'existence de composés polyatomiques stables implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés. La liaison chimique est un concept indispensable pour expliquer la cohésion de la matière et elle joue un rôle fondamental dans les propriétés des matériaux.

A l'état solide, les constituants de la matière (atomes, molécules...) sont liés entre eux par des forces interatomiques dont le type dépend de l'électronégativité. Ces forces sont essentiellement de nature électrostatique, en effet, elles résultent d'une distribution plus ou moins importante des électrons de valence autour des noyaux. Elles peuvent être ioniques, covalentes ou métalliques. Ces liaisons assurent entre autres la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité et sa densité. Il est à noter, que dans le cas des clusters et des molécules, le concept de l'énergie de liaison est fondamental et par ailleurs dans le cas du solide (volume), l'énergie de cohésion s'avère importante, mais les deux sens demeurent les mêmes.

Généralement, il est admis que l'énergie des liaisons fortes est de l'ordre de 50 KJ mol⁻¹. En revanche, elle varie de 4 à 40 KJ mol⁻¹ dans les liaisons faibles ou de van der Waals [1].

I.3.1. Liaison ionique

Cette liaison a lieu entre les éléments électropositifs (métaux) et les éléments électronégatifs (non métaux). Elle concerne un atome qui possède un ou plusieurs électrons faiblement liés et qui s'associe à un second atome dont la couche extérieure est presque saturée. Par exemple, les métaux comme le potassium ou le sodium qui possèdent un seul électron de valence, se combinent immédiatement avec les halogènes tels que : le chlore et le fluor, qui ne présentent qu'un seul état inoccupé dans la dernière couche électronique. En effet, la molécule est formée grâce à une attraction électrostatique entre les deux ions et après transfert d'un électron de valence ou plus entre ces deux atomes (ionisation). Les liaisons ioniques sont responsables de la formation des molécules isolées et des cristaux.

Dans les cristaux ioniques, les ions forment un réseau, et dans chaque structure cristalline un ion qui a pour premiers voisins des ions de charges opposées ; où l'attraction électrique entre voisins est responsable de la cohésion du cristal. Parmi les solides ioniques nous citons : les halogénures d'alcalins, les oxydes comme l'alumine Al_2O_3 , la magnésie MgO et la zirconie ZrO_2 . Sachant que la liaison ionique est forte et non dirigée et l'énergie qu'il faut pour dissocier une molécule en ses atomes constitutifs (les liaisons intramoléculaires sont fortes) est beaucoup plus importante que celle qu'il faut pour dissocier un solide ou un liquide (les liaisons intermoléculaires sont faibles).

I.3.2. Liaison covalente

La liaison covalente, à l'opposée de la liaison ionique, a lieu entre des éléments proches de la classification périodique ; Cette liaison consiste à la mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes d'électronégativité comparables tels : Si, Ge et C, dont la densité électronique ne s'annule pas entre deux atomes. D'une façon générale, toute liaison qui s'obtient par la mise en commun d'électrons, est une liaison covalente, par exemple, $\text{H} - \text{H}$. Les liaisons covalentes sont dirigées, ce qui induit de fortes contraintes géométriques sur les empilements atomiques.

I.3.3. Liaison métallique

Les métaux qui forment les trois-quarts des éléments du tableau périodique, sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation et une faible électronégativité [1]. Dans un métal les électrons de valence sont peu nombreux et faiblement liés au noyau. Et par conséquent, le métal peut être considéré comme un ensemble d'ions positifs entourés par un nuage d'électrons. Cet état permet aux métaux de s'ioniser facilement en mettant en commun un ou plusieurs électrons. Le nuage délocalisé, forme la liaison métallique. Les métaux sont donc un assemblage d'ions positifs dans une mer d'électrons, ces électrons délocalisés sont les porteurs de charge et d'énergie du métal et sont aussi responsables de la conduction électrique et thermique.

La liaison métallique est une liaison forte, qui agit de manière identique dans toutes les directions de l'espace. Elle favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes [1]. Elle assure la cohésion d'un agrégat comportant des milliards d'atomes.

Dans le cas des éléments métalliques, la cohésion d'un cristal repose sur l'existence de liaisons entre atomes et molécules, il s'agit d'un empilement d'ions positifs entourés par des électrons mobiles non localisés : les forces de cohésion sont d'origine électrostatique et s'exercent uniformément dans toutes les directions.

I.3.4. Liaisons faibles

En plus, de liaisons fortes citées précédemment, il existe des liaisons faibles qui mettent en jeu des énergies comprises entre 4 et 40 KJ mol⁻¹ et qui n'entraînent que des modifications minimales de la position des électrons. Les forces de liaisons faibles (secondaires) résultent essentiellement d'interactions électrostatiques entre les dipôles électriques.

Pour les cristaux constitués de molécules (espèces neutres électriquement), il est nécessaire de faire appel à des interactions intermoléculaires pour en expliquer la cohésion ; nous distinguons parmi ces interactions les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène.

a- Liaison de Van der Waals

Des forces intermoléculaires faibles apparaissent entre tous les atomes neutres à l'occasion d'interactions électrostatiques transitoires. Ces forces sont appelées les forces de Van der Waals. Elles n'apparaissent que lorsque les atomes sont très proches et elles proviennent de dipôles infinitésimaux produits dans les atomes par le mouvement des électrons autour des noyaux chargés positivement. En effet, ces forces représentent donc l'attraction électrostatique entre le noyau d'un atome et les électrons d'un autre atome.

Quand les atomes sont soumis à des forces de Van der Waals, ils se rapprochent et subissent une forte répulsion. Il est à noter que l'attraction est pratiquement nulle quand la distance interatomique dépasse la somme des distances d'empilement optimales, distance appelée rayon de Van der Waals. Quand deux atomes sont distants d'une valeur qui correspond à la somme de leur rayon de Van der Waals, la force qui les attire, est alors maximale.

Les liaisons de Van der Waals sont caractérisées par une énergie de liaison faible par rapport à celles des liaisons d'hydrogène (environ 0.1 à 1 kcal.mol⁻¹).

b- Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est un cas particulier de la liaison de Van der Waals. Elle se produit d'une résonance entre deux positions d'un proton, deux anions voisins fortement électro-négatifs (O^{2-} , F^-), elle a donc un caractère ionique marqué. Elle est souvent responsable de la formation des structures de certains molécules organiques ou inorganiques et aussi des solides. Cette liaison peut se trouver dans l'eau, la glace, les sels hydratés et les polymères.

I.4. Interactions atomiques

L'ensemble des fonctions d'énergie potentielle qui décrivent les interactions intramoléculaires, fonde un concept physique appelé : champ de force [2]. Ce dernier est constitué de deux interactions : Les interactions entre atomes liés et non liés. Le champ de force moléculaire est donné par [2] :

$$E_{total} = E_{liés} + E_{non\ liés}, \quad (I.1)$$

$$E_{liés} = E_{liaison} + E_{angle} + E_{torsion}, \quad (I.2a)$$

$$E_{non\ liés} = E_{Van\ Der\ Waals} + E_{electrons} + E_{pont-H} \quad (I.2b)$$

Où $E_{liaison}$, E_{angle} , $E_{torsion}$, $E_{Van\ Der\ Waals}$, $E_{electrons}$, E_{pont-H} sont respectivement : l'énergie des interactions entre atomes liés englobe les énergies de déformation de liaisons, des angles de valence et de torsion les énergies d'interaction entre atomes non liés englobe l'énergie de Van der Waals, l'énergie électrostatiques et l'énergie des liaisons hydrogène.

La configuration d'une molécule peut s'exprimer en fonction de coordonnées internes telles que : les longueurs de liaison, les angles et les angles dièdres. Par conséquent, le développement limité de potentiel d'interaction pourra donc se faire suivant ces trois types de coordonnées internes. En effet, la fonction potentielle peut s'écrire sous la forme:

$$V = V_{liaison} + V_{angles} + V_{dièdres} + V_{vdw} + \dots \quad (I.3)$$

Où $V_{liaison}$, V_{angle} , $V_{dièdres}$, V_{vdw} sont respectivement, les fonctions potentielles des énergies de déformation des liaisons, des angles dièdres et de l'énergie de Van der Waals. De ce fait, les interactions se répartissent en général, en interactions entre atomes liés et atomes non-liés.

I.4.1. Interactions entre atomes liés

Les déformations des liaisons et des angles sont représentées par un oscillateur harmonique avec sommation sur toutes les liaisons covalentes ou sur tous les angles entre atomes liés par liaisons covalentes.

Dans le cas de déformation des liaisons, l'énergie est calculée par [2] :

$$E(d) = \frac{1}{2} \sum_{liaison} k_B (d - d_0)^2 \quad (I.4)$$

Où $E(d)$, d , d_0 et k_B correspondent respectivement à l'énergie de déformation des liaisons, la longueur de la liaison instantanée, la valeur de la liaison à l'équilibre et la constante de force associée.

Dans le cas de déformation des angles, l'énergie est calculée par [2]:

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{angle\ de\ valence} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (I.5)$$

Où $E(\theta)$, θ , θ_0 et k_θ correspondent respectivement à l'énergie de déformation des angles, l'angle instantané, la valeur de l'angle à l'équilibre et la constante de force associée.

I.4.2. Interactions entre atomes non liés

Les interactions entre atomes non liés qui appartiennent à des molécules différentes ou qui sont liés par plus de trois liaisons covalentes. Ces interactions sont décrites par trois termes : un terme répulsif quand les atomes sont trop proches, un terme attractif à longues distances et un terme caractérisant l'interaction électrostatique.

Le terme répulsif est dû à l'exclusion de Pauli, d'origine purement quantique, et le terme attractif correspond aux forces dispersives de London dues à l'interaction entre dipôles instantanés. Par ailleurs, le terme électrostatique est dû aux interactions coulombiennes représentées par un potentiel en r^{-1} :

$$V_{\text{élect}} = \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{I.6})$$

Où q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j .

La distribution des électrons, considérée comme implicite, est localisée sur les liaisons et représentée par des charges partielles atomiques. Ces charges peuvent être ajustées de façon à reproduire le moment dipolaire de la molécule où la surface de potentiel électrostatique obtenue par des calculs de mécanique quantique.

I.5. Potentiels empiriques

En l'absence de forces extérieures dans un système de N atomes, l'énergie potentielle totale peut être décrite par une fonction qui dépend essentiellement des positions des atomes. Cette fonction tiendrait en compte des interactions paires ainsi que des interactions à trois, à quatre...et à n corps entre les atomes. Cette fonction est donc censée décrire les interactions multi corps qui s'expriment dans la plupart, des cas en fonction des positions des particules du système. Cependant, le développement des interactions à n corps n'est pas évident. Pour cette raison, l'expansion multi corps est généralement tronquée après les termes à deux et/ou trois corps [3, 4, 5, 6].

Il est à noter, qu'il existe dans la littérature, plusieurs fonctions d'énergies potentielles empiriques et paramétrées pour décrire diverses propriétés de la matière [6].

Certaines techniques de simulations numériques, notamment celles utilisées à l'échelle atomistique, se basent essentiellement sur le choix du potentiel qui décrit l'interaction entre les atomes [3]. Ce potentiel interatomique est la somme de deux contributions : la première traduit l'attraction à longue portée et la deuxième traduit la répulsion à courte portée. En effet, la cohésion d'un solide ou d'un liquide [3,7] dépend des interactions à courte et à longue portée.

Pour mettre au point de tels potentiels, la forme analytique de ceux-ci (qui dépend souvent du type de liaisons mises en jeu), doit être ajustée sur un certain nombre de propriétés physiques, judicieusement choisies. Ces propriétés peuvent être mécaniques (constantes d'élasticité) ou énergétiques (énergie de cohésion et de surface) [8].

Il est intéressant de noter qu'il existe différentes formes de potentiels empiriques pour décrire les interactions à deux corps comme celles de Lennard-Jones (L-J), Morse, UBER, Buckingham.

I.5.1. Potentiel de Lennard-Jones (L-J)

Pour expliquer la stabilité de la matière à l'échelle atomique, les physiciens se sont attachés très tôt à établir les lois d'attraction et de répulsion, ces lois peuvent expliquer par le potentiel de Lennard-Jones:

$$U_{LJ}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (\text{I.7})$$

A et B sont des constantes qui dépendent de la géométrie de l'arrangement des atomes qui décrivent l'évolution de l'énergie d'interaction $U_{LJ}(r)$ entre deux atomes distants de r . Ce potentiel est le mieux adapté pour les liaisons de type Van der Waals [8]. Les énergies d'attraction entre molécules neutres (dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit et dipôle induit-dipôle induit) présentent toutes la même dépendance en $1/r^6$ et ces interactions ne sont efficaces qu'à courte distance (0.3-0.8 nm). Lorsque les molécules sont rapprochées les unes des autres ($r < 0.3$ nm), les interactions de répulsion des nuages électroniques deviennent dominantes.

La minimisation de l'équation (I. 7) permet d'avoir :

$$A = -U_0 r_0^{12} \quad (\text{I.8})$$

$$B = \frac{2A}{r_0^6} \quad (\text{I.9})$$

Où r_0 est la distance d'équilibre entre les proches voisins et U_0 l'énergie minimale. L'équation (I.7) devient :

$$U_{LJ}(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{I.10})$$

I.5.2. Relation universelle de l'énergie de liaison (Universal Binding Energy Relation - UBER)

Le potentiel UBER (Universal Binding Energy Relation) [9] est une relation universelle il décrit les interactions de type métallique et covalent, et il aussi utilisé dans le cas de la chimisorption [10] et dans le cas de certaines molécules diatomiques [9,11]. Ce potentiel à la forme suivante :

$$U_{UBER}(r) = A e^{-ar} + Br e^{-ar} \quad (I.15)$$

$$\text{Avec : } A = U_0 (1 - ar_0) e^{ar_0} \quad (I.16)$$

$$B = U_0 a e^{ar_0} \quad (I.17)$$

Le potentiel UBER devient:

$$U_{UBER}(r) = -U_0 [1 + a(r - r_0)] e^{-a(r-r_0)} \quad (I.18)$$

I.5.3. Potentiel de Morse

Le potentiel de Morse est utilisé pour déterminer les propriétés atomiques des métaux, tels les constantes élastiques de second ordre, l'équation d'état, et les défauts [12-15]. Il est aussi couramment utilisé pour décrire des liaisons covalentes dans les molécules diatomiques. Le potentiel de Morse qui découle de la relation universelle de l'énergie de liaison UBER, peut étudier la densité électronique [9].

La forme de ce potentiel est :

$$U(r) = A e^{-ar} + B e^{-ar/2} \quad (I.11)$$

Où a est un paramètre d'ajustement qui exprime la portée du potentiel.

Avec A et B sont donnés par :

$$A = -\frac{B}{2} e^{ar_0/2} \quad (I.12)$$

$$B = 2 U_0 e^{\frac{ar_0}{2}} \quad (I.13)$$

L'équation (I.11) devient :

$$U_s(r) = U_0 \left(2 e^{-\frac{a}{2}(r-r_0)} - e^{-a(r-r_0)} \right) \quad (\text{I.14})$$

I.5.5. Potentiel de Buckingham

Le potentiel de Buckingham [16] décrit la répulsion d'échange qui provient du principe d'exclusion de Pauli par une fonction exponentielle de la distance plus réaliste, contrairement au terme r^{-12} utilisé dans le potentiel de Lennard-Jones, la forme de ce potentiel est donnée par :

$$U(r) = A \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) - \frac{B}{r^6} \quad (\text{I.23})$$

Où A et B correspondent à :

$$A = \frac{6e}{5} U_0 \quad (\text{I.24})$$

$$B = \frac{U_0 r_0^6}{5} \quad (\text{I.25})$$

L'expression du potentiel Morse (I.23) devient :

$$U(r) = \frac{U_0}{5} \left[6 \exp\left(-\frac{(r-r_0)}{r_0}\right) - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \quad (\text{I.26})$$

Avec : $a = \frac{1}{r_0}$

I. 6. Les matériaux

I. 6. 1. Introduction

La technologie des matériaux est conditionnée par l'amélioration des propriétés physiques, chimiques et même mécaniques des matériaux existants, ou par l'apparition de matériaux nouveaux. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature de liaison chimique, l'arrangement atomique et la microstructure [1]. La compréhension du comportement des matériaux consiste à déterminer ses propriétés.

Il existe trois classes de matériaux : les métaux et leurs alliages, les polymères organiques, et les céramiques. Cette classification peut être examinée à l'aide des tableaux périodiques des éléments (Tableau de Mendelév, dans la référence [1]). Sachant que la grande majorité des matériaux destinés à l'industrie sont utilisés sous forme alliée.

I.6.2. Les métaux et leurs alliages

La majeure partie des éléments (à gauche et au centre du tableau de Mendelév) sont des métaux. La partie de droite du tableau périodique est occupée par les non-métaux, comme l'oxygène. Dans la partie intermédiaire entre les métaux et les non-métaux, certains éléments comme le carbone et le silicium (semi-conducteur) échappent à une classification simple.

À la température ambiante, la plupart des métaux forment des solides atomiques [17]. Les métaux les plus utilisés sont : le fer, l'aluminium et le cuivre. En effet, les alliages métalliques sont, en général, les combinaisons de deux ou de plusieurs métaux comme dans le cas des laitons (alliage de cuivre et de zinc), mais ils peuvent également contenir des éléments non métalliques. Parmi ce type d'alliages nous citons : les aciers (alliages fer-carbone).

La plupart des matériaux utilisés en technologie sont des alliages. Le matériau contient alors plusieurs phases de compositions et structures différentes. La combinaison de ces phases produit différentes microstructures et qui influencent considérablement les propriétés et les caractéristiques technologiques des matériaux.

Les métaux et leurs alliages sont électriquement et thermiquement très bons conducteurs, optiquement sont opaques à la lumière visible et mécaniquement sont durs, rigides et déformables dans la région plastique.

I.6.3. Les assemblages d'atomes

A) Stabilité d'une structure

Il est possible d'imaginer un nombre infini d'arrangements pour un ensemble d'atomes, dont la plupart, se transforment spontanément en arrangements plus stables. Les énergies des électrons dans un arrangement stable, sont modifiées et des forces électrostatiques s'exercent entre les différents atomes qui composent le système. Les interactions des atomes ne peuvent conduire à un arrangement stable que s'il en résulte une diminution d'énergie [17].

Il ya deux façons d'aborder le problème d'énergie des électrons dans un arrangement atomique. Dans la première, on considère que les électrons et les niveaux d'énergie sont localisés à tout moment, un électron peut : soit se déplacer soit s'associer à un atome particulier. Dans la deuxième manière l'électron peut être décrit par une équation d'onde dont la valeur est finie en tout point de l'arrangement [17].

B) Structure des solides cristallins

Un arrangement stable des atomes considéré à une température donnée ne correspond pas nécessairement à une énergie minimum. A une température suffisamment élevée, un arrangement stable peut avoir une énergie élevée si son entropie est également élevée. Donc, il existe seulement trois grands types d'arrangements stables : le solide, le liquide et le gaz. Pour chaque élément du tableau périodique, il existe au moins une structure solide considérée stable dans un domaine de température situé en-dessous du point de fusion.

De nombreux éléments se présentent sous plusieurs structures cristallines et se transforment de l'une en l'autre quand la température ou la pression varient. On peut avoir la coexistence de deux structures à la même température, bien que l'une soit légèrement plus stable par rapport à l'autre [18].

Ce chapitre, a porté sur : les notions élémentaires concernant les atomes et leurs interactions, les différents types des liaisons interatomiques et les potentiels empiriques.

Pour déterminer ces propriétés énergétiques et structurales des différents systèmes objectifs de notre travail, nous utilisons les calculs *ab initio* qui se basent sur la méthode de pseudo potentiel. Les principes et les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité de ces calculs sont détaillés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II THEORIE ET MODELISATION

II.1. Introduction

Les calculs des structures électroniques et de l'énergie totale en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [19-21] devient aujourd'hui un outil théorique très puissant pour comprendre l'état physique et chimique des différents systèmes moléculaires liquides et solides à l'échelle atomique. Sachant que la DFT a pour objectif l'étude des systèmes en considérant la densité $\rho(\vec{r})$ comme variable de base [22]. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$ à 3 dimension au lieu de l'espace de la fonction d'onde Ψ de dimension $3n$.

La structure électronique d'un système physique se déduit de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps :

$$H_{tot} \Psi_{tot} = E_{tot} \Psi_{tot} \quad (\text{II.1})$$

Avec, E_{tot} et Ψ_{tot} désignent respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde du système, et H_{tot} l'opérateur Hamiltonien du système.

Sous l'apparente simplicité de l'équation (II. 1) se cache en fait plusieurs problèmes difficiles à résoudre. Ces problèmes entraînent différentes approximations et méthodes ayant pour but l'obtention de la fonction d'onde d'un système à N corps.

II.2. Problème à N corps

Le problème central de la compréhension des propriétés de la matière se résume principalement en l'étude d'un système constitué par l'assemblée d'électrons et les noyaux en interaction coulombienne. La mécanique quantique nous apprend qu'un tel système est gouverné par l'équation de Schrödinger qui tient compte de toutes les interactions possibles. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger est donnée par (II.1) avec l'Hamiltonien H_{tot} non relativiste exact de ce système s'écrit sous la forme :

$$H_{tot} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.2})$$

Où M_i est la masse des noyaux aux positions R_i , et m_i la masse des électrons aux positions r_i .

L'expression (II. 2) contient toutes les formes d'énergies que comprend le système et qui sont respectivement : les énergies cinétiques des noyaux et des électrons et les énergies potentielles dues aux interactions électrostatiques (électron-noyau, électron-électron, noyau-noyau).

Il est à noter que, l'équation (II.1) est largement utilisée, mais néanmoins elle souffre d'une mauvaise évaluation de l'énergie cinétique des électrons et de l'énergie potentielle de l'interaction électron-électron.

II.3. Approximation de Born Oppenheimer

En 1927, un très grand pas dans le chemin de la simplification du problème à plusieurs corps a été accompli par Born et Oppenheimer dans le cadre de leur approximation dite adiabatique, il a pu découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux en deux problèmes distincts mais interdépendants. La démarche de Born et Oppenheimer est justifiée par une observation physique fondamentale suivante : la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des noyaux (le rapport de deux masses varie de 10^{-3} à 10^{-5}). Alors que les forces auxquelles sont soumis les électrons et les noyaux, qui sont essentiellement des forces d'interaction coulombienne, ont des intensités comparables. De ce fait le mouvement des électrons légers est beaucoup plus rapide que celui du noyau lourd. Cette situation fait que les électrons réagissent instantanément au mouvement des noyaux, alors que ces derniers de part leur inertie, ne ressentent que le mouvement moyen des électrons. En ce sens, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons, on néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux (1er terme de l'équation II.2) et l'énergie potentielle noyau-noyau devient une constante. Par conséquent, l'hamiltonien se réduit aux termes de l'énergie cinétique des électrons, le potentiel dû à l'interaction électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux gelés.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II. 3})$$

Cette approximation correspond à une simplification raisonnable, étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique (m_e/M_n), et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger [23,24].

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Bien que l'approximation de Born Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, le problème restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps, et la fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contribution à une particule, en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu.

En ce sens, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

Historiquement, la plus importante est celle d'Hartree Fock (HF), elle donne une meilleure solution qui satisfait la contrainte (problématique), qui peut être écrite sous forme d'un déterminant dit : de Slater [25] et qui peut ainsi être étendu à la résolution exacte de l'équation.

Au cours des premiers développements de la mécanique quantique, Thomas (1927) et Fermi (1927,1928) ont proposé, pour traiter le problème électronique à plusieurs corps [22], un modèle dont l'idée principale est d'utiliser la densité électronique comme grandeur fondamentale. Ce modèle souffre d'un manque de rigueur constitue la forme primitive de la théorie de la DFT utilisée actuellement. Quarante ans plus tard, la naissance de la théorie moderne de la DFT vint avec l'apparition des deux articles de Hohenberg et Kohn (1964) [26] et Kohn et Sham (1965) [27] qui fondèrent les bases de cette théorie. Ils introduisent une expression formelle de l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique.

II. 4. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn datant de 1964, constituent la base de la DFT [26]. Le premier théorème montre que l'énergie totale d'un système électronique, en

présence d'un potentiel extérieur V_{ext} appliqué aux électrons (le potentiel attractif des noyaux) est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Par conséquence, la densité électronique détermine d'une façon unique l'opérateur Hamiltonien, puisque ce dernier est bien défini par le potentiel extérieur et le nombre total d'électrons. Ainsi, la correspondance univoque entre le potentiel extérieur et la densité de charges étant démontrée, il s'ensuit que l'énergie totale est une fonctionnelle univoque de cette densité. Donc la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental :

$$\hat{O} = \hat{O}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 4})$$

Le second théorème annonce que pour une observable \hat{O} donnée, la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental est de la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle = F_{HF}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \overline{d\vec{r}} \quad (\text{II. 5})$$

Où la fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons, et $E[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie totale de l'état fondamental correspondant à V_{ext} , elle atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Il est important de noter que le minimum de l'énergie totale d'un système électronique correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel), seule cette valeur de l'énergie a une signification physique [27].

Ce second théorème de Hohenberg et Kohn, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ ne contient aucune information concernant les noyaux et leurs positions. Par conséquent, la fonctionnelle est la même pour tous les systèmes à plusieurs électrons. Malheureusement $F_{HK}[\rho]$ n'est pas connue, et à ce niveau la DFT reste formellement une théorie exacte inutilisable.

II. 4. 2 Equations de Kohn et Sham

Une étape très importante vers l'application de la DFT a été réalisée par Kohn et Sham (KS) lorsqu'ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle F_{HK} comme suit :

$$E_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] + V_c[\rho] \quad (\text{II. 6})$$

Où $T_0[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un système sans interaction, $V_H[\rho]$ l'énergie électrostatique classique de Hartree, $V_x[\rho]$ et $V_c[\rho]$ représentent respectivement les fonctionnelles d'échange et de corrélation [28].

De même l'énergie totale du système peut s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot} = T_0[\rho] + E_H + E_{ext} + E_{xc} \quad (\text{II. 7})$$

E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux et le terme d'échange-corrélation E_{xc} comprend la déviation à l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues à la corrélation entre électrons.

Bien qu'aucun site de l'interaction électron-électron n'est tenu en compte, $V_H[\rho]$ est déjà une bonne approximation pour l'interaction électronique et nous pouvons ainsi écrire :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II. 8})$$

Cette équation peut être interprétée comme la fonctionnelle de l'énergie des particules non interagissantes entre elles, soumises à deux potentiels extérieurs $V_{xc}[\rho]$ et $V_{ext}[\rho]$ avec l'Hamiltonien de Kohn et Sham correspondant.

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II. 9})$$

Le théorème de Kohn et Sham peut maintenant être formulé comme suit :

La densité exacte de l'état fondamental $\rho(r)$ pour un système à N électrons s'écrit sous la forme suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 10})$$

Où les fonctions d'ondes d'une seule particule sont les N solutions de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham $H_{KS}\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i$.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre de manière auto-cohérente un ensemble d'équations aux valeurs propres suivantes:

$$\underbrace{\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_H + V_{xc} + V_{ext} \right]}_{H_{KS}} | \Psi_i \rangle = \varepsilon_i | \Psi_i \rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$$V_H = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.12})$$

$$V_{ext} = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(r)} = \sum_I^{N_a} \frac{Z_I}{r-R_I} \quad (\text{II.13})$$

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.14})$$

Z_I désignent la charge des noyaux I.

Dans l'équation (II. 11) ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale Ψ_i et la somme des trois termes $V_H + V_{ext} + V_{xc}$ représente un potentiel effectif V_{eff} local.

La prise en compte du spin permet de rendre compte des propriétés magnétiques. Elle modifie uniquement la forme analytique du terme d'échange- corrélation, car il est le seul à dépendre du spin.

Pour traiter les systèmes avec polarisation de spin, l'occupation de chaque orbitale étant désormais fixée à 1 :

$$\rho(r) = \rho_{\downarrow}(r) + \rho_{\uparrow}(r) \quad (\text{II.15})$$

Où ρ_{\downarrow} et ρ_{\uparrow} désignent respectivement les densités associées aux états de spin down (\downarrow) et up (\uparrow).

Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient $E_{xc}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}]$,

et pour chaque valeur de $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^{\sigma} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.16})$$

Deux remarques additionnelles à mentionner; la première est que les fonctions d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ aussi bien que les énergies ε_i d'une seule particule sont des fonctions d'onde et des énergies non électroniques. Seule la densité totale de l'état fondamental calculée à partir de ces quasiparticules est égale à la vraie densité de l'état fondamental. Quant à la seconde,

l'Hamiltonien de Kohn et Sham dépend de la densité électronique à travers le terme d'Hartree et celui de l'échange corrélation, pendant que cette densité dépend à son tour des $\Psi_i(\vec{r})$ qui sont à calculer. Cela veut dire que nous avons affaire à un problème d'auto cohérence (Self consistence) où les solutions déterminent l'équation originale. Une procédure itérative est donc nécessaire pour résoudre ce problème. Dans la première itération, une estimation approximative sera injectée pour la densité de départ, la dernière quant à elle permet la construction de l'Hamiltonien initial de Kohn et Sham. De la résolution de cette équation découle un ensemble de fonctions $\Psi_i(\vec{r})$ et une nouvelle densité électronique, avec laquelle un nouveau H_{KS} peut être déterminé et ainsi de suite. La nouvelle densité diffère forcément de la précédente et vers la fin, les densités convergent, aussi bien que les Hamiltoniens et une solution compatible avec l'Hamiltonien serait atteinte. Ce formalisme d'auto cohérence est schématisé dans la figure (II.1).

A ce stade, tous les termes de l'énergie, avec le potentiel associé, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation sur lequel nous allons maintenant porter notre attention.

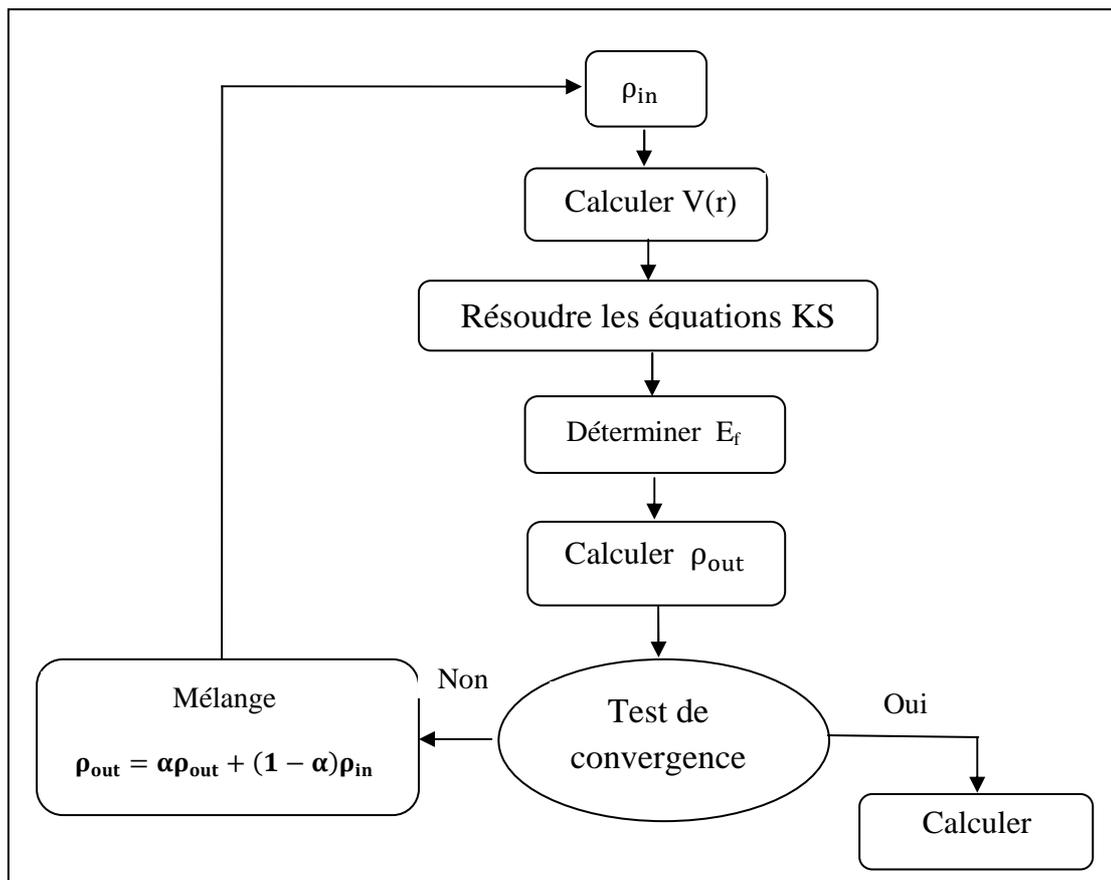


Figure II.1 : Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II. 4. 3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Dans le cadre de la DFT, la détermination des propriétés physiques d'un système à l'état fondamental passe par la résolution de l'équation de Kohn et Sham (II.11) correspondante, qui ne peut se faire que si la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est déterminée. La forme explicite exacte de cette fonctionnelle étant théoriquement non connue elle doit être approximée.

L'approximation la plus simple et la plus couramment utilisée de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est celle dite : « approximation locale de la densité » (LDA) [29,30] qui stipule que les effets d'échange et de corrélations dans un gaz d'électrons en interaction sont localement identiques à ceux d'un gaz électronique uniforme de même densité.

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \overline{d\vec{r}} \quad (\text{II.17})$$

Avec ε_{xc} désignant l'énergie d'échange et de corrélations par électron. Elle s'exprime en fonction des contributions séparées d'échange ε_x et des corrélations ε_c , par une simple superposition comme suit :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II. 18})$$

L'énergie d'échange corrélation d'un gaz homogène d'électrons, c'est-à-dire un système avec une densité électronique constante est connue numériquement à partir des calculs Monte Carlo [24]. Dans la LDA, cette énergie d'échange corrélation pour un gaz homogène d'électron, est utilisée aussi pour des situations non homogènes. En d'autres termes, en chaque point de l'espace, l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène peut être obtenue en utilisant la même densité du gaz d'électrons homogène approximée localement en ce point.

L'approximation LDA fournit des résultats assez satisfaisants dans l'évaluation de la densité électronique, l'énergie et bien d'autres grandeurs physiques de plusieurs systèmes moléculaires et cristallins : cela malgré que ces systèmes ont des variations accentuées de densité ce qui est très différent du gaz d'électrons uniforme. Par exemple pour des systèmes fortement inhomogènes tels que les molécules ou les réactions en surface, la LDA ne concorde pas avec certains résultats comme la surestimation des énergies de liaison et de

cohésion (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30 % et peuvent atteindre 50% [30]) et prédit ainsi des paramètres de maille à l'équilibre plus courts que ceux déterminés expérimentalement.

D'autres fonctionnelles ont été proposées pour l'amélioration de l'évaluation de la fonctionnelle au-delà de ce que fait la LDA. Cette amélioration consiste à considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est à dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles du type GGA (Generalised Gradient Approximation en anglais) permettent de mieux s'approcher de la prise en considération de ces deux effets [31-33].

L'approximation du gradient généralisé consiste à rendre la fonctionnelle d'échange corrélation dépendante non seulement de la densité électronique, mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$.

$$V_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|) \vec{dr} \quad (\text{II. 19})$$

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

II.5. Méthode de pseudo potentiel

A l'aide des concepts développés jusqu'à présent, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque. Le problème étant que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d des métaux de transition [22]. En conséquence, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Or dans la plupart, des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [20]. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le

potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel [34,35]. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur,
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur,
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence.

Les mêmes énergies propres pour l'atome qu'avec un calcul incluant tous les électrons.

Par construction, un pseudopotentiel doit être additif : d'une part, il est obtenu à partir des calculs atomiques, et d'autre part, le potentiel effectif total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. Ces exigences constituent le fil directeur de la construction des pseudopotentiels, ainsi que leurs principaux critères de validation.

Troullier et Martins [36] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée (norm-conserving pseudopotentials). Mais la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau). D'autres classes de pseudopotentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme, ce sont les pseudopotentiels à norme non conservée comme le cas des pseudopotentiels de Vanderbilt [37] appelé également pseudopotentiel «ultra soft (USPP)». Le grand avantage des pseudopotentiels Ultrasoft est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

L'ensemble des pseudopotentiels prêts à l'emploi pour tout le tableau périodique sont disponibles sur le site web de logiciel ABINIT [38, 39]. On peut aussi utiliser ces pseudopotentiels à partir d'une bibliothèque dans le code ABINIT. Dans notre travail, nous avons utilisé trois types de pseudo potentiel : de Troullier-Martins (TM) [36], Goedecker, Teter et Hutter (GTH) [40], et de Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) [41].

II. 6. Techniques de calculs ab initio utilisées

II. 6. 1. Le code ab initio utilisé

Les calculs ab initio ont tous été réalisés avec la version du code ABINIT 5. 8.4. La première version utilisée publiquement d'ABINIT est réalisée, sous GNU GPL [42] en Décembre 2000. Le code ABINIT est déjà décrit dans des articles publiés en 2002 [43] et 2005 [44].

Dans ce code les concepts de la DFT exposés précédemment ont été mis en œuvre pour résoudre l'Hamiltonien mono-électronique de KS à l'aide d'algorithmes performants. ABINIT peut trouver la densité de charge, l'énergie totale, la structure électronique des systèmes et les forces dans les noyaux. La DFT servira donc à explorer les propriétés de l'état fondamental de plusieurs systèmes à température nulle. Comme les équations de KS sont résolues d'une manière self-consistante. De plus pour les structures électroniques, et pour écrire l'interaction électrons-noyau, les calculs ont été effectués sur une base des ondes planes. Dans ce cas, la méthode de pseudo potentiel consiste à prendre en compte juste les électrons de valence qui se déplacent dans un potentiel constant. Ce pseudo potentiel est dû à l'interaction coulombienne entre les électrons du cœur et les noyaux. Les atomes sont modélisés en utilisant l'approximation de cœur gelé avec les électrons de valences. Comme par exemple dans l'élément Al de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^1$. Les états $1s^2 2s^2 2p^6$ sont les électrons de cœur très profond en énergie et localisés très près du noyau. Les électrons $3s^2 3d^1$ sont des électrons de valence les hauts en énergie et beaucoup plus délocalisés.

La périodicité de nos systèmes permet de déterminer les propriétés observables des solides grâce à l'utilisation de formalisme de Bloch (ondes planes) qui peut établir l'interaction noyau électrons en fixant les positions des atomes dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [45].

II. 6. 1. 1. Les ondes planes (fonction de la base utilisée)

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de décrire les fonctions d'onde mono-électroniques Ψ_i sur une base de fonctions. La décomposition de telles fonctions dans une base est possible, mais la dimension de la base est

infinie. Ceci nécessite donc de limiter la base avec un certain critère pour pouvoir mener le calcul numérique. Il existe des bases dites « systématiques » qui sont des bases dont chaque fonction n'a pas nécessairement de réalité physique pour le problème étudié, mais qui simplifient le traitement mathématique du problème. Dans un système périodique, une approche permet d'obtenir les fonctions d'ondes mono-électroniques en se servant de la périodicité de système. Le théorème de Bloch [46] montre que lorsque l'hamiltonien s'écrit sous la forme $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})$ ce qui est le cas de l'équation (II. 11) de KS on peut alors exprimer la fonction d'onde Ψ_i comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ de vecteur \vec{k} (vecteur d'onde de la première zone de Brillouin) et d'une fonction $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du système. La forme exacte des vecteurs propres \vec{k} est donnée par les conditions de Born Von Karman où la fonction d'onde devient :

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) \quad (\text{II. 20})$$

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II. 21})$$

Avec \vec{G} un vecteur de réseau réciproque, c'est-à-dire tel que $\vec{G}\cdot\vec{r} = 2\pi m$ avec \vec{r} un vecteur de réseau direct et m un entier quelconque.

L'utilisation de bases continues n'est pas possible numériquement (d'exprimer de façon exacte les fonctions d'onde de Kohn-Sham), il faut avoir une base discrète. Ceci peut être réalisé en travaillant sur des systèmes périodiques. Le fait de rendre le système périodique permet d'exprimer exactement les fonctions d'onde de Kohn-Sham dans une base discrète. Ceci a pour conséquence de rajouter parfois dans le système à calculer des interactions qui n'existe pas dans le système réel. La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure : $k^2 + G^2 < E_{\text{cut-off}}$

Pour résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, on coupe la base des vecteurs \vec{G} au-delà d'un certain \vec{G}_c de coupure. L'introduction de la coupure \vec{G}_c est un autre paramètre important des calculs qui seront présentés par la suite. On associe à ce vecteur une énergie, que nous appellerons énergie de coupure, définie par $\vec{G}_c = \frac{\hbar^2(\vec{k}-\vec{G})^2}{2m}$. Plus cette énergie est grande, plus la base prise en compte pour le calcul est grande.

II. 6. 1. 2. Technique de supercellule

Pour les calculs en ondes planes, la périodicité de la cellule élémentaire de simulation étant à la base de la méthode, c'est-à-dire qu'elle est répétée infiniment dans chacune des trois directions spatiales (x , y , et z). Dans les solides, il est nécessaire d'échantillonner la zone de Brillouin de manière plus ou moins fine. L'utilisation d'une cellule de simulation correspondant à plusieurs mailles élémentaires peut remplacer cet échantillonnage [47] : c'est l'approche dite de supercellule. Cette technique est la seule possible qui simplifie considérablement les calculs, puisqu'on s'intéresse uniquement à la composition de la maille élémentaire et l'utilisation de la symétrie totale du système. Mais, généralement, nous sommes amenés à étudier des systèmes différents du cristal parfait où la symétrie de translation dans les trois directions de l'espace peut être brisée par la présence d'un défaut atomique ou d'une surface. L'idée est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel, cette technique a pour conséquence de rajouter des interactions qui n'existent pas dans le système réel [23]. Dans le cas d'une surface, il faut que la supercellule contienne une part de vide pour simuler la vraie surface (figure II. 2). Ici c'est la taille du vide et le nombre de plans atomiques représentant le solide semi infini qui doivent être particulièrement testés.

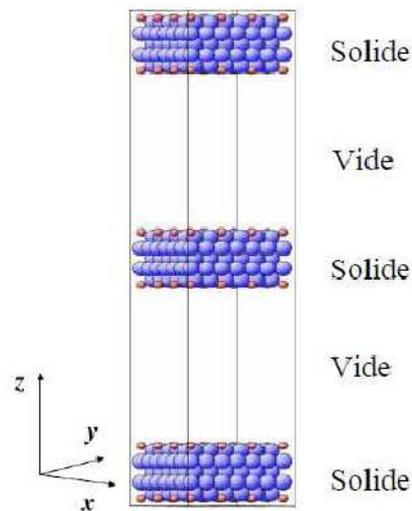


Figure II. 2 : Représentation schématique de la supercellule.

En effet, plus la supercellule est grande plus la zone de Brillouin associée est petite. Il est important de noter que l'augmentation du nombre de points k est une opération linéaire en temps de calcul. La nature du système intervient aussi dans le maillage. Par exemple, dans le

cas d'une surface, on pourra même réduire la grille à un seul point dans la direction normale à cette dernière. (La zone de Brillouin est bidimensionnelle). De même pour le cas d'une molécule unique où l'on pourra ramener la grille à un seul point de l'espace réciproque.

II. 6. 1. 3. Les paramètres nécessaires pour le calcul

Les paramètres clés qui déterminent la qualité des résultats numériques :

- La taille de la super-cellule (cellule unitaire) a_{cell} dans lesquelles les conditions aux limites périodiques sont fixées, pour calculer l'énergie d'une configuration géométrique donnée, il faut choisir quelle taille de la boîte de simulation utilisée.
- Le maillage en points k , nécessaire pour intégrer dans la zone de Brillouin.

Dans la pratique, la résolution de l'équation de KS s'effectue sur une grille de points k choisis d'une façon à décrire le mieux possible la zone de Brillouin. L'énergie totale du système s'obtient en intégrant sur la zone de Brillouin. Pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration, il faut discrétiser le problème. Comme il a été cité avant plus la supercellule est grande, plus la zone de Brillouin est petite. Donc, plus la discrétisation pourra être limitée. Cette opération de discrétisation s'appelle le maillage en points k de la zone de Brillouin.

Des méthodes permettent d'obtenir les grilles de point k comme celle de Monkhorst et Pack [48] qui est une des plus simple et la plus couramment utilisée. L'énergie de coupure (énergie cinétique maximale) E_{cut} , parfois désignée par le terme anglais cut-off. Elle limite la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions d'onde. C'est-à-dire les ondes planes prises en compte dans la base ont une énergie cinétique inférieure à E_{cut} . C'est pour cette raison on l'appelle parfois le nombre des fonctions d'ondes.

Parmi les trois paramètres présentés précédemment, le choix de la taille de la super-cellule ainsi que le maillage en points k dépendent très fortement de la géométrie du système étudié. Au contraire, le choix de l'énergie de coupure ne dépend que des espèces chimiques utilisées dans les calculs pour un niveau requis de précision.

II. 6. 2. Etude de convergence

Les calculs débutent d'une étude de convergence pour déterminer E_{cut} (l'énergie cinétique maximale) et la dimension de super cellule a_{cell} . Pour fixer la taille de la cellule ainsi que le nombre de fonctions d'onde utilisé dans notre calcul pour chaque pseudo

potentiel, on a fait plusieurs tests de convergence en calculant l'énergie totale des molécules en fonction de la dimension de la cellule, et de nombre des fonctions d'ondes ecut. La figure 1 montre la variation de l'énergie en fonction de ecut et acell dans le cas de la molécule O_2 .

Le calcul a été fait pour tous les systèmes étudiés et les résultats sont résumés dans le tableau 1. Nous remarquons que ces deux paramètres, ecut et acell, varient entre 12 et 18 Ha pour ecut et entre (10, 10, 10) et (16, 16, 16) pour acell en unité atomique.

Dans le cas des solides cristallins, où nous avons déterminé certaines propriétés énergétiques et structurales le test de convergence montre que l'énergie ecut est de 26(Ha) pour des supercellules échantillonnées avec $8 \times 8 \times 8$ points k. (Nous avons utilisé le même ecut et le même nombre de points k dans tous les calculs)

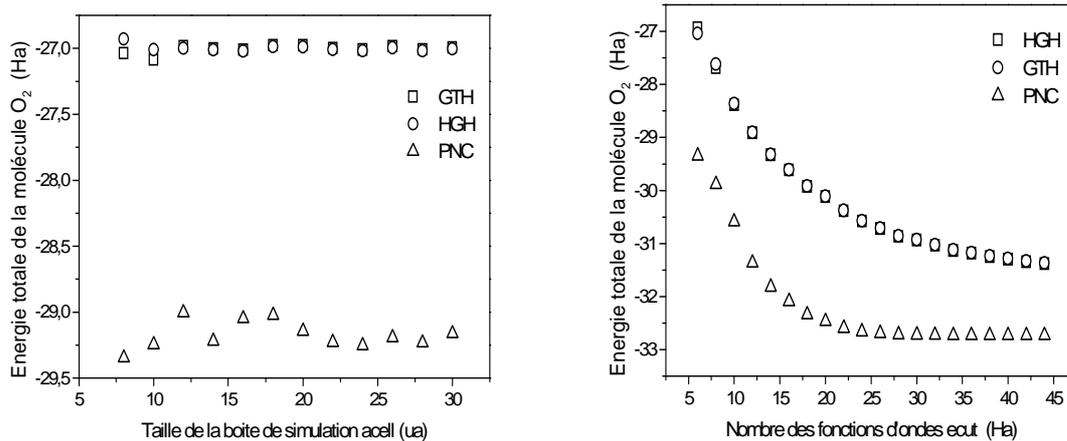


Figure II.1: Variation de l'énergie totale de la molécule O_2 en fonction de la taille de la boîte de simulation acell (u.a) et le nombre des fonctions d'ondes ecut (Ha)

Tableau II. 1 : Les résultats du test de convergence pour acell (u.a) et ecut (Ha) dans le cas des molécules diatomiques, pour trois types de pseudo potentiels utilisés (TM (PNC), HGH, GTH).

Molécules	acell /ecut	pseudo-potentiels		
		GTH	HGH	PNC
H ₂	acell	12	12	12
	ecut	12	14	12
O ₂	acell	12	12	16
	ecut	12	18	18
N ₂	acell	10	10	10
	ecut	14	14	12
CH	acell	12	12	12
	ecut	14	14	12
CO	acell	12	12	12
	ecut	14	14	14
NH	acell	12	12	12
	ecut	14	14	14
NO	acell	12	12	12
	ecut	16	16	14
OH	acell	12	12	12
	ecut	14	14	14

II. 6. 3. Définitions des paramètres énergétiques

II. 6. 3. 1. Energie de liaisons

Dans la première partie, et dans le cas des systèmes diatomiques, nous avons choisie une boîte de simulation très grande de manière à ce que les interactions entre molécules seront négligées. La grandeur de la boîte est choisie après un test de convergence. Les résultats trouvés nous permettent de calculer l'énergie de liaison à partir de l'équation suivante :

$$E_l = E_T - E_1 - E_2 \quad (\text{II.22})$$

Où E_l , E_T , E_1 et E_2 sont l'énergie de liaison, l'énergie totale du système, l'énergie du premier et du deuxième atome de la molécule à l'état libre, respectivement.

Pour les systèmes triatomiques, nous avons aussi calculé et tracé l'énergie totale des différents systèmes, pour déterminer les paramètres énergétiques comme l'énergie de liaison, la distance et l'angle d'ouverture à l'état d'équilibre. Les constantes de forces pour chaque système ont été déterminées à partir de l'ajustement des courbes de l'énergie par les fonctions harmoniques données par les équations I.4 et I.5.

II. 6. 3. 2. Energie de cohésion et de formation

La suite se propose de déterminer, les structures les plus stables (favorables) de plusieurs éléments simples et de composés binaires. Pour cela nous allons calculer l'énergie de formation qui est une propriété thermodynamique importante ainsi que l'énergie de cohésion qui est définie comme étant l'énergie nécessaire pour dissocier le solide en atomes neutres [22].

L'énergie de cohésion est définie à partir de l'expression suivante :

$$E_{coh} = E_T - E_{at}, \quad (\text{II.23})$$

Par contre l'énergie de formation est déterminée par :

$$E_f = E_T - E_{at1} - E_{at2} \quad (\text{II.24})$$

Où E_T est l'énergie totale de la structure cristalline (volume) et E_{at} , E_{at1} , E_{at2} sont les énergies totale des atomes libres.

L'équation d'états

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par son équation d'état. Le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression à l'état d'équilibre, sont évalués expérimentalement par l'ajustement d'une équation d'état $P(V)$. A partir des résultats ab initio (à $T= 0$ K) et de la même manière, nous pouvons déterminer le module de compression, sa dérivée première et le volume à l'équilibre en ajustant l'équation d'état $E(V)$ de Murnaghan [49, 50] :

$$E_T(V) = E_T(V_0) + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad (\text{II.25})$$

E_T et V_0 représentent l'énergie totale et le volume de la maille élémentaire à l'état d'équilibre. B_0 et B' sont le module de compression et sa dérivée première par rapport à la pression. Le module de compression (Bulk modulus ou module de rigidité) est défini par :

$$B = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{d^2E}{dV^2} \Big|_{V=V_0} \quad (\text{II. 26})$$

II. 6. 3. 3. Energie de la surface d'aluminium

La surface d'aluminium que nous avons choisi correspond à la face (001) d'un système cubique à faces centrées, où le paramètre de réseau sera calculé plus tard. Le modèle utilisé pour la boîte périodique (supercellule) est un modèle de 4 couches séparées par un vide de $4a$ (a paramètre du réseau fcc de l'Al), figure II.3.

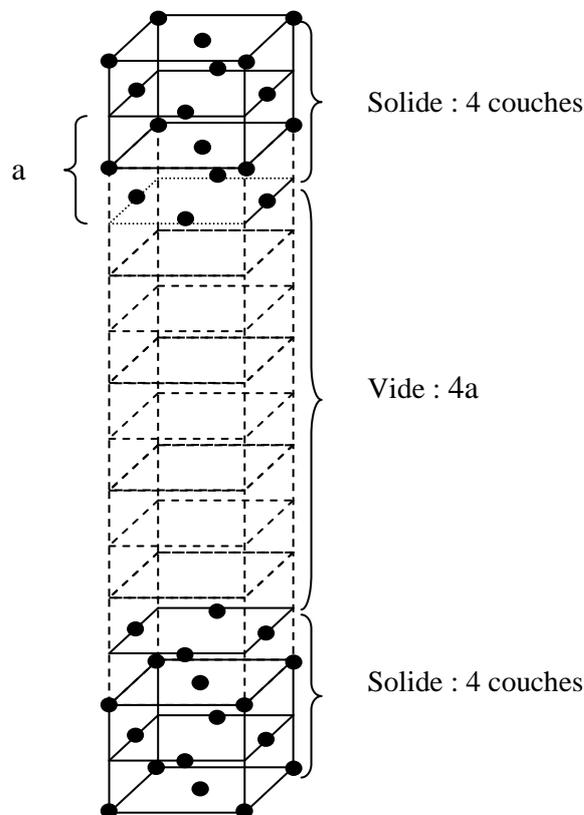


Figure II. 3 : Représentation schématique de la supercellule

L'énergie de surface est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_S = \frac{1}{2 A (surface)} [E_{sp}^{tot} - 14 E^{fcc}(Al)] \quad (II.27)$$

Où A est l'aire de la surface, E_{sp}^{tot} l'énergie totale de la supercellule qui contient 14 atomes d'aluminium et $E^{fcc}(Al)$ l'énergie totale de l'aluminium dans la structure fcc qui est la structure la plus stable.

Les 14 atomes prennent les positions : (0,0,0) (1/2,1/2,0) (1/2,0,1/14) (1/2,0,13/14) (0,1/2,1/14) (0,1/2,13/14) (1/2,1/2,2/14) (1/2,1/2,12/14) (0,0,2/14) (0,0,12/14) (1/2,0,3/14) (1/2,0,11/14) (0,1/2,3/14) (0,1/2,11/14). Nous avons aussi calculé l'énergie d'adsorption de la surface d'aluminium dans deux cas ; nous avons substitué un atome de la surface d'aluminium par un atome des gaz moléculaires O₂, H₂, N₂. Dans le deuxième cas nous avons substitué deux atomes de la même surface par les deux atomes des gaz NH, NO, OH, CO, et même par O₂, H₂, N₂.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction

Ce chapitre s'articule sur trois parties : Dans la première partie nous avons étudié les interactions entre les atomes des molécules diatomiques et triatomiques. Cette étude nous a permis de déterminer les paramètres d'équilibres des molécules : H_2 , O_2 , N_2 , OH, NH, CH, NO et CO. Dans la deuxième partie, nous avons modélisé les solides cristallins afin d'obtenir la structure cristalline la plus stable et dans la troisième partie, les résultats trouvés précédemment ont été utilisés pour étudier l'adsorption des gaz diatomiques (H_2 , O_2 , N_2 , OH, NH, CH, NO et CO) par une surface d'aluminium (001). Les calculs ab initio ont débuté par un test de convergence pour déterminer ϵ_{cut} et a_{cell} .

III.2. Systèmes diatomiques

III.2.1. Choix du pseudo potentiel et calculs ab initio des paramètres d'équilibres

Les molécules prises en considération sont : H_2 , O_2 , N_2 , OH, NH, CH, NO et CO. Ces molécules sont supposées isolées. Et par conséquent, seules les forces d'interaction entre les atomes liés interviennent. Ces forces sont répulsives à courte portée et attractives à longue portée, ceci implique que l'énergie potentielle dépend seulement de la distance entre les atomes.

Nous avons entamé les calculs par un choix du pseudo potentiel qui décrit mieux les interactions entre les atomes des systèmes diatomique objet de notre étude. Le calcul a été fait pour trois pseudo potentiels connus, ceux de Goedecker, Teter et Hutter [40] (GTH), Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) [41] et de Troullier-Martins (TM) [36] appelé aussi PNC. Dans le tableau III. 1, nous présentons les valeurs de l'énergie de liaison et la distance à l'état d'équilibre pour tous les systèmes dans le cas des trois pseudo-potentiels ainsi que les valeurs expérimentales [51]. Nous remarquons que les énergies de liaison et les distances d'équilibre obtenues pour le pseudo potentiel PNC sont les plus proches de celles obtenues expérimentalement [51] avec une précision inférieure à 5%. Ce résultat permet de conclure que le PNC est le mieux adapté pour décrire les liaisons diatomiques.

Tableau III. 1 : Energie de liaison E_l en Hartree (Ha) et la distance d'équilibre d_0 en unité atomique (au) des systèmes diatomiques. E_T , E_1 et E_2 sont : l'énergie totale du système, l'énergie du premier et du deuxième atome de la molécule à l'état libre respectivement.

	Le pseudo potentiel	d_0 (ua)	d_{exp} (ua)	E_T (Ha)	E_1 (Ha)	E_2 (Ha)	E_l (Ha)	E_{exp} (Ha)
H ₂	GTH	1.608	1.401 [51]	-1.11645	-0.47250	-0.47250	-0.17144	0.17520 [51]
	HGH	1.556		-1.11695	-0.47231	-0.47231	-0.17233	
	PNC	1.451		-1.13639	-0.47770	-0.47770	-0.18098	
O ₂	GTH	2.404	2.284 [51]	-30.27333	-15.01904	-15.01904	-0.23525	0.19280 [51]
	HGH	2.404		-30.27333	-15.02355	-15.02355	-0.22622	
	PNC	2.384		-32.63390	-16.20591	-16.20591	-0.22207	
N ₂	GTH	2.261	2.076 [51]	-19.00804	-9.31029	-9.31029	-0.38744	0.36560 [51]
	HGH	2.261		-19.00804	-9.31350	-9.31350	-0.38104	
	PNC	2.272		-20.35095	-9.99637	-9.99637	-0.35819	
CH	GTH	2.208	2.060 [51]	-5.86647	-5.26831	-0.47250	-0.12564	0.15808 [52]
	HGH	2.208		-5.86764	-5.26985	-0.47231	-0.12547	
	PNC	2.156		-6.25949	-5.65775	-0.47770	-0.12404	
CO	GTH	2.267	2.132 [51]	-20.45593	-5.26831	-14.74665	-0.44096	0.41488 [51]
	HGH	2.267		-20.46168	-5.26985	-14.75112	-0.44070	
	PNC	2.215		-22.10402	-5.68275	-15.98354	-0.43771	
NH	GTH	2.414	1.909 [51]	-9.86157	-9.31814	-0.47250	-0.07093	0.14944 [52]
	HGH	2.414		-9.86446	-9.31493	-0.47231	-0.07722	
	PNC	2.274		-10.63382	-10.08817	-0.47770	-0.06795	
NO	GTH	2.333	2.176 [51]	-24.55920	-9.38469	-14.88281	-0.29170	0.24464 [51]
	HGH	2.337		-24.56677	-9.38804	-14.88726	-0.29146	
	PNC	2.313		-26.345452	-10.08817	-15.98354	-0.27373	
OH	GTH	2.023	1.834 [51]	-15.392542	-14.74665	-0.47250	-0.17338	0.17024 [51]
	HGH	2.027		-15.396515	-14.75112	-0.47231	-0.17307	
	PNC	1.985		-16.617089	-15.98354	-0.47770	-0.15583	

La divergence constatée entre les résultats théoriques obtenus pour les pseudo potentiels de GTH et de HGH et les résultats expérimentaux, est due à la particularité de chaque pseudo-potential de traiter les électrons de valence. Les énergies de liaisons sont supérieures à 50 KJ.mol^{-1} (0.0191 Ha) ceci est dû à l'existence des liaisons fortes dans les systèmes diatomiques étudiés.

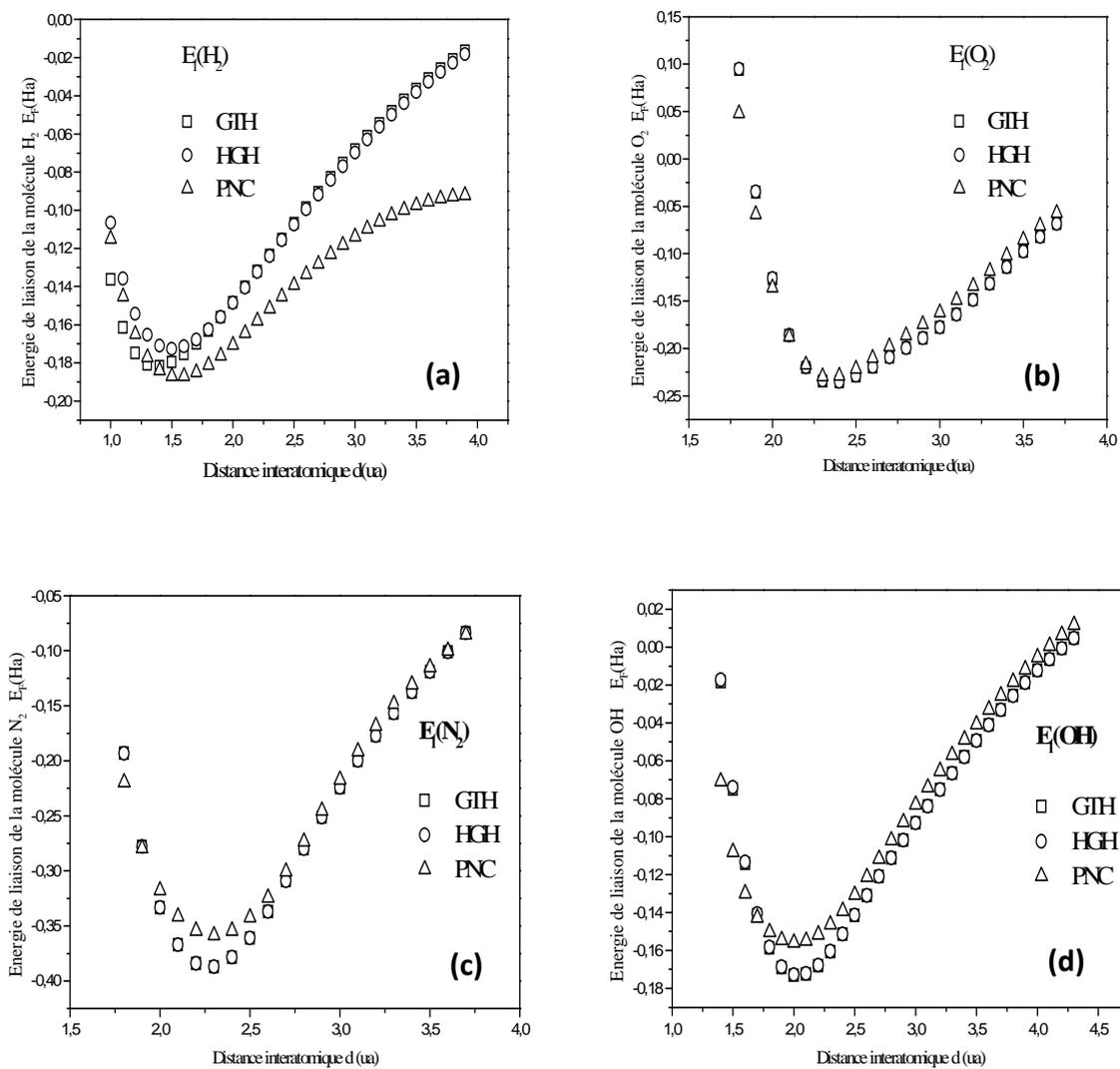
La variation de l'énergie de liaison en fonction de la distance entre les atomes dans le cas des trois types de pseudo-potentiels est représentée dans les figures III.1 et III.2 pour les molécules H_2 , O_2 , N_2 et OH et pour les molécules NH , CH , NO et CO respectivement.

L'allure des courbes montre que l'énergie potentielle des systèmes étudiés est la somme de deux contributions, répulsion et attraction. A courte distance, c'est-à-dire en dessous de d_0 l'énergie diminue et atteint un minimum c'est la partie répulsive qui prend le pas. Dans ce cas les atomes se repoussent en raison d'un effet purement quantique, le principe d'exclusion de Pauli, qui empêche l'interpénétration mutuelle des nuages électroniques de deux atomes. A longue distance, au-delà de d_0 c'est l'attraction qui prend le pas, l'énergie commence à augmenter à partir d'un minimum puis croit en tendant vers zéro. Ce qui explique que lorsque les atomes sont très éloignés l'énergie est égale à zéro.

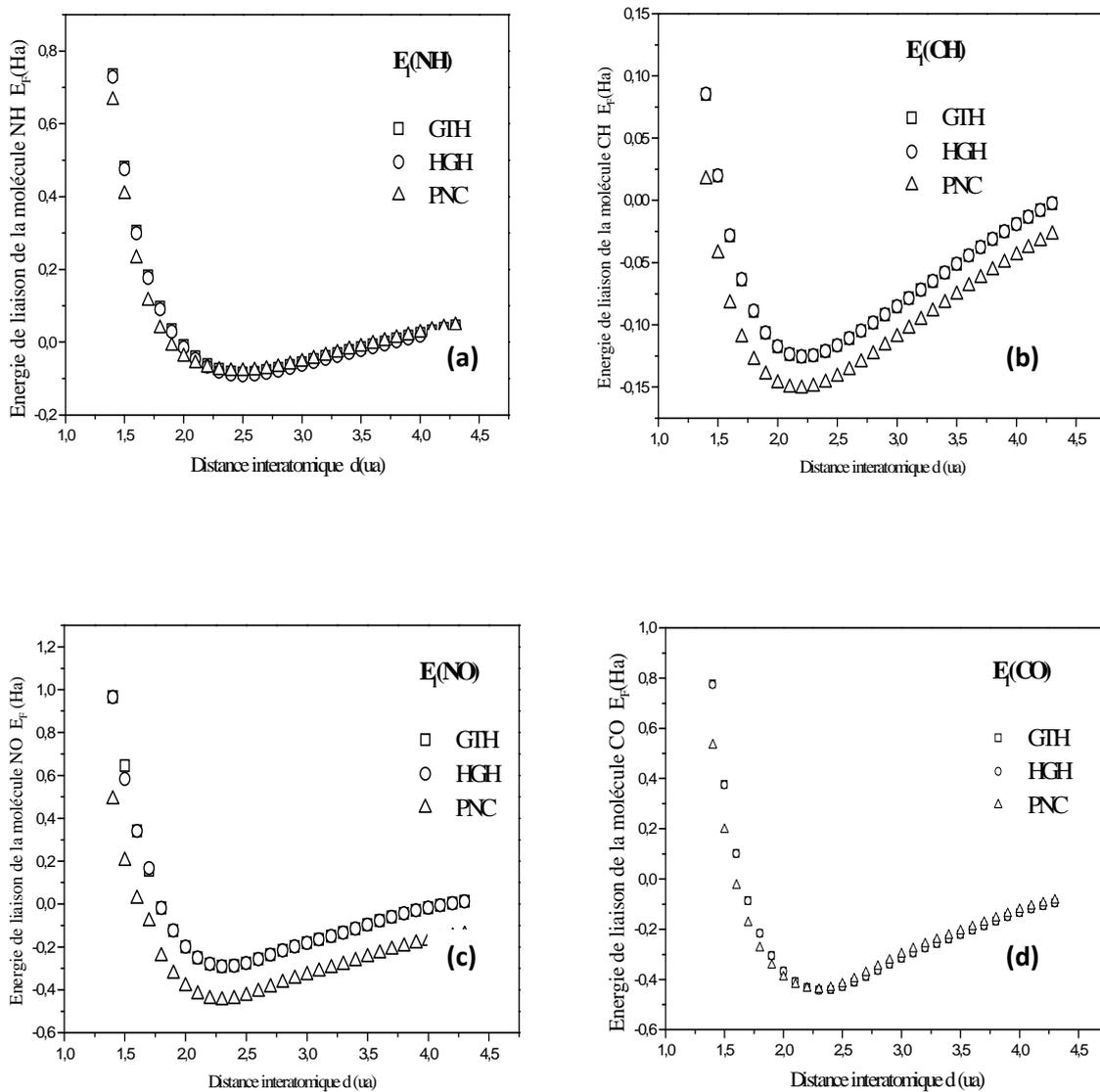
Les courbes des énergies de liaisons sont caractérisées par des minima, qui correspondent aux distances d'équilibre entre les atomes constituent les molécules. En ces minima l'énergie potentielle attractive et répulsive sont égales. Il est intéressant de noter que les forces attractives et répulsives peuvent rendre compte des propriétés des systèmes et d'étudier leur stabilité.

La profondeur du puits varie en fonction du pseudo-potential choisi. Nous constatons que le pseudo potential PNC donne l'énergie d'équilibre la plus minimale sauf pour les molécules N_2 et OH . Ceci est peut être expliquer par le fait que chaque pseudo potential correspond un nombre d'électrons de valence bien déterminé.

Cette étude préliminaire, nous a permis d'obtenir les paramètres d'équilibre des molécules par un choix judicieux du pseudo potential.



Figures III. 1 : Energie de liaison en fonction de la distance des molécules pour trois pseudo potentiels (PNC, GTH, HGH), dans le cas de : (a) H_2 , (b) O_2 , (c) N_2 et (d) OH.



Figures III. 2 : Energie de liaison en fonction de la distance des molécules pour trois pseudo potentiels (PNC, GTH, HGH), dans le cas de : NH, CH, NO, CO.

Les résultats précédents montrent que les énergies de liaison des molécules NH, OH, sont proches les unes des autres, elles sont aussi plus petites (en valeur absolue) que les énergies de liaisons des autres molécules NO, CO, O₂, N₂. Ceci est dû au fait que les molécules NH et OH sont caractérisées par des liaisons de type hydrogène qui sont énergétiquement faibles par rapport aux liaisons covalentes à cause d'une polarisation forte résultant de la différence d'électronégativité entre les deux atomes H-N et H-O.

Il existe aussi des liaisons covalentes dans les molécules de même type d'atome et de même électronégativité H₂, N₂, O₂. Par contre, les liaisons dans NO et CO ne sont pas purement covalentes à cause d'une dissymétrie d'électronégativité entre les deux atomes de la molécule qui s'explique par la valeur de l'énergie de ces deux molécules (0.4377 Ha pour CO et 0.27373 Ha pour NO). Les longueurs de liaison à l'équilibre sont globalement proches les unes des autres, elles sont de l'ordre de 2,228 au, et elle de l'ordre de 1.451 au pour la molécule d'hydrogène.

III.2.2. Modèle empirique pour reproduire les paramètres d'équilibre

Les courbes des énergies de liaison fonction de la distance entre les atomes de la même molécule sont ajustées par différents types de potentiels empiriques. Les potentiels choisis sont ceux de : Lennard-Jones (L-J), Morse, UBER et Buckingham dont les expressions sont respectivement les suivantes :

$$U_{LJ}(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \right] \quad \text{III.1}$$

$$U_s(r) = U_0 \left(2 e^{-\frac{a}{2}(r-r_0)} - e^{-a(r-r_0)} \right) \quad \text{III.2}$$

$$U_{UBER}(r) = -U_0 [1 + a(r - r_0)] e^{-a(r-r_0)} \quad \text{III.3}$$

$$U(r) = \frac{U_0}{5} \left[6 \exp(-a(r - r_0)) - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \quad \text{III.4}$$

Où U_0 , et r_0 , représentent l'énergie de liaison et la distance à l'état d'équilibre, respectivement. La constante a est un paramètre ajustable.

Les figures III.3 et III.4 représentent la variation de l'énergie en fonction de la distance ajustée par les différents potentiels choisis pour les systèmes diatomiques H₂, O₂, N₂, OH,

NH, CH, NO et CO. Les courbes montrent que pour tous les systèmes étudiés le potentiel de Morse et UBER ajuste les valeurs obtenues par les calculs ab-initio, Il est important de noter que le potentiel de UBER est le mieux adéquat. Ces types de potentiel décrivent bien les liaisons covalentes qui sont des liaisons fortes. Le potentiel de Lennard Jones n'a ajusté aucune courbe, ceci confirme que les interactions existantes entre les atomes des molécules choisies ne sont pas faibles. Le potentiel de Buckingham a ajusté seulement les molécules de même type d'atomes, H₂, O₂ et N₂. Ceci, nous a permis d'en conclure que l'interaction entre les atomes de même type est de nature différente de l'interaction entre les atomes de type différent.

Les nouvelles valeurs après l'ajustement de l'énergie de liaisons et la distance entre les atomes à l'état d'équilibre dans le cas du pseudo potentiel PNC sont données dans le tableau III.2. Les résultats obtenus par les potentiels de Morse et UBER sont proches de ceux obtenus expérimentalement, ceci confirme que ces deux potentiels sont les mieux appropriés pour décrire les liaisons atomiques.

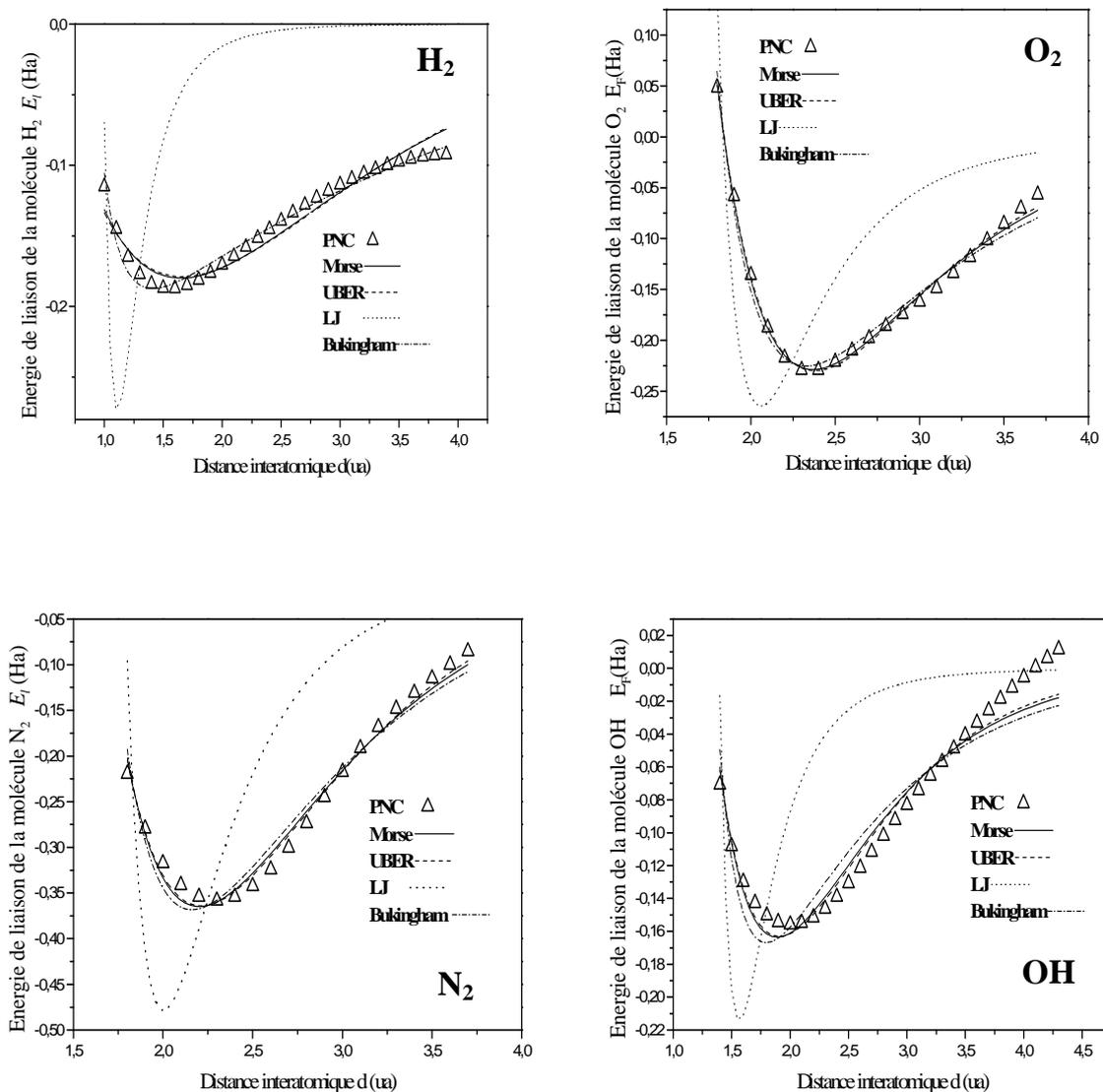


Figure III. 3 Ajustement de l'énergie de liaison des molécules H₂, O₂, N₂, OH, par les potentiels empiriques : Morse, UBER, Buckingham et LJ

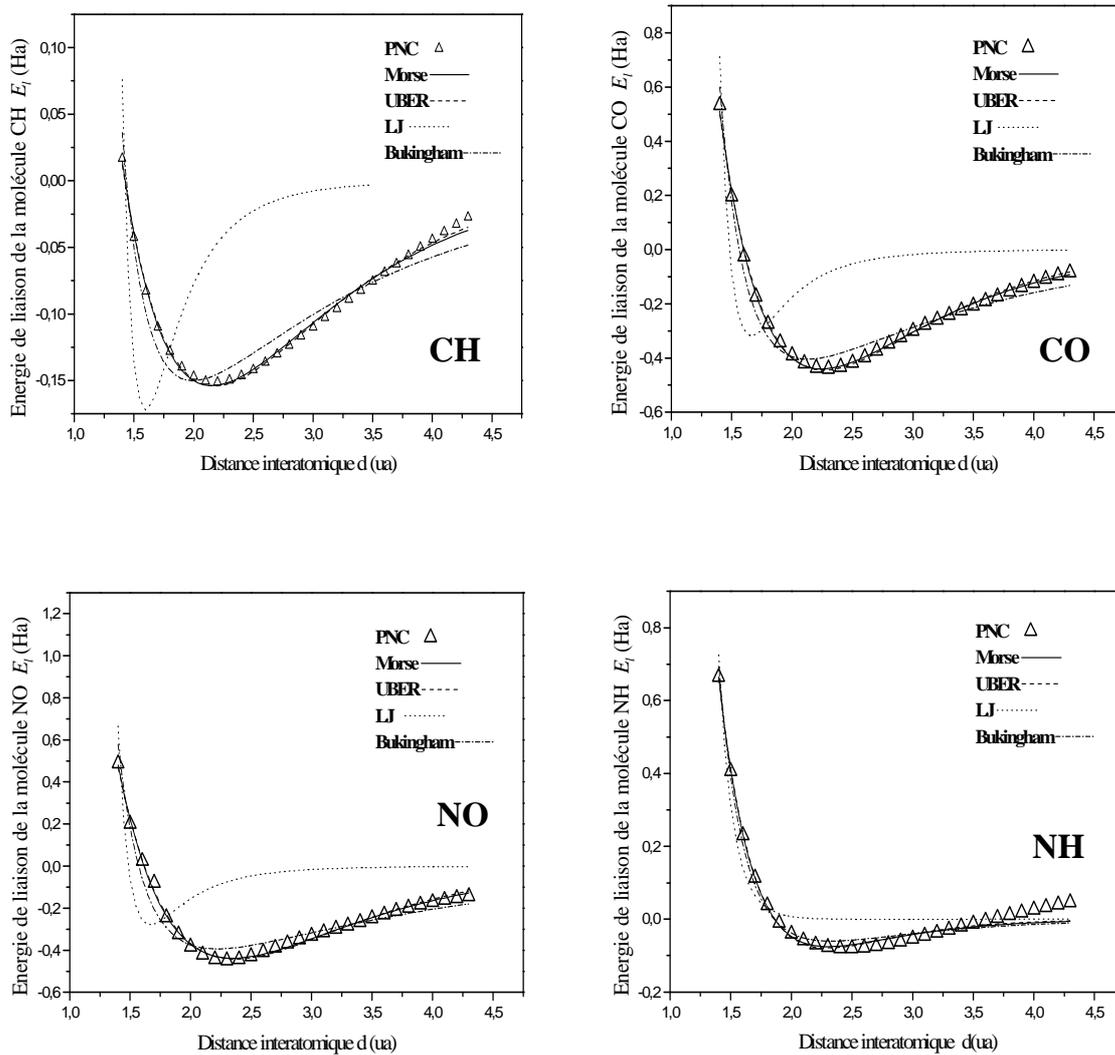


Figure III. 4 : Ajustement de l'énergie de liaison des molécules CH, CO, NH, NO, par les potentiels empiriques : Morse, UBER, Buckingham et LJ

Tableau III. 2 : Paramètres d'équilibres des potentiels empiriques à deux corps : l'énergie et la distance de liaison (U_0 , r_0) pour des systèmes diatomiques

Molécule	Paramètre	Le potentiel empirique				Expérience
		<i>Morse</i>	<i>LJ</i>	<i>UBER</i>	<i>Bukingham</i>	
H_2	U_0	-0.17983	-0.27383	-0.17885	-0.25225	-0.17520 [51]
	r_0	1.648	1.109	1.659	1.237	1.401 [51]
	a	1.29076	/	0.88462	-0.3434	/
O_2	U_0	-0.22890	-0.26281	-0.22988	-0.19713	-0.19280 [51]
	r_0	2.367	2.050	2.380	3.098	2.284 [51]
	a	2.63371	/	1.8517	-1.05868	/
N_2	U_0	-0.36489	-0.47855	-0.36411	-0.26409	-0.36560 [51]
	r_0	2.201	2.002	2.213	2.756	2.076 [51]
	a	2.55003	/	1.76418	1.06044	/
OH	U_0	-0.16365	-0.21438	-0.16323	-0.15592	-0.17024 [51]
	r_0	1.890	1.566	1.908	2.021	1.834 [51]
	a	2.39013	/	1.64413	0.92242	/
NH	U_0	-0.07562	-0.00023	-0.07928	-0.03089	0.14944 [52]
	r_0	2.302	2.744	2.297	3.270	1.909 [51]
	a	3.14593	/	2.29726	1.13485	/
CH	U_0	-0.15379	-0.17203	-0.15404	-0.14959	0.15808 [52]
	r_0	2.152	1.597	2.173	2.055	2.060 [51]
	a	1.90446	/	1.3293	0.58219	/
NO	U_0	-0.43814	-0.27914	-0.44224	-0.39389	-0.24464 [51]
	r_0	2.347	1.666	2.364	2.225	2.176 [51]
	a	1.89072	/	1.34071	0.46339	/
CO	U_0	-0.44083	-0.31810	-0.44505	-0.39810	-0.41488 [51]
	r_0	2.243	1.662	2.260	2.263	2.132 [51]
	a	2.14593	/	1.51599	0.62353	/

III. 3. Molécules à trois atomes

III. 3. 1. Modèle énergétique

Dans une molécule, les atomes sont liés entre eux par l'intermédiaire d'une force de liaison d'origine électromagnétique et électrostatique. Si la molécule est dans un état stable, les atomes seront figés dans leur position d'équilibre. En revanche, si un facteur extérieur vient perturber la molécule, les atomes auront la possibilité de vibrer autour de leur position d'équilibre. Ces vibrations donc dépendent de la géométrie de la molécule, et des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre atomes. Les systèmes suivants : H_2O , CO_2 , NO_2 , NH_2 , CH_2 considérés dans cette partie sont supposés isolés, donc, seules les forces d'interaction entre atomes liés interviennent. Sachant que ces forces sont répulsives à courte portée et attractives à longue portée. Avec, cependant, le fait qu'elles dérivent d'une énergie potentielle qui dépend de l'angle et de la longueur de la liaison interatomique. Dans ce qui suit, nous utilisons le potentiel harmonique [2]

III. 3. 2. Calcul ab initio des paramètres d'équilibre et ajustement par des potentiels harmoniques

Pour déterminer la géométrie d'équilibre et les constantes de forces des molécules triatomiques citées en haut, nous avons utilisé le pseudo potentiel de type Trellier Martine (TM). La distance entre les atomes, l'angle d'ouverture et la constante de force à l'état d'équilibre pour chaque molécule sont obtenues par l'étude de la variation de l'énergie de liaison en fonction des angles d'ouverture et de la distance entre les atomes.

Pour la réalisation des calculs, nous avons maintenu la longueur de la liaison d_0 fixe et nous avons fait varier l'angle d'ouverture θ de 90° à 270° . Ensuite, pour un angle d'ouverture constant nous avons fait varier la longueur de la liaison dans des domaines de variation propres à chaque système. Une supercellule de dimension $a_{\text{cell}} = 30a_u$ avec un premier atome fixé à la position $(0, 0, 0)$ et un deuxième fixé à la position $(0, (d_0/a_{\text{cell}}), 0)$ ont été pris dans nos calculs.

La figure III. 5 représente la variation de l'énergie de liaison en fonction de l'angle d'ouverture pour les molécules CH_2 , CO_2 , H_2O , NO_2 . Nous remarquons que les courbes obtenues ont une forme parabolique. Pour déterminer les constantes de forces K_θ , les énergies

E_θ et les angles d'ouverture θ_0 à l'état d'équilibre nous avons ajusté les courbes par le potentiel harmonique donné par l'équation I.5.

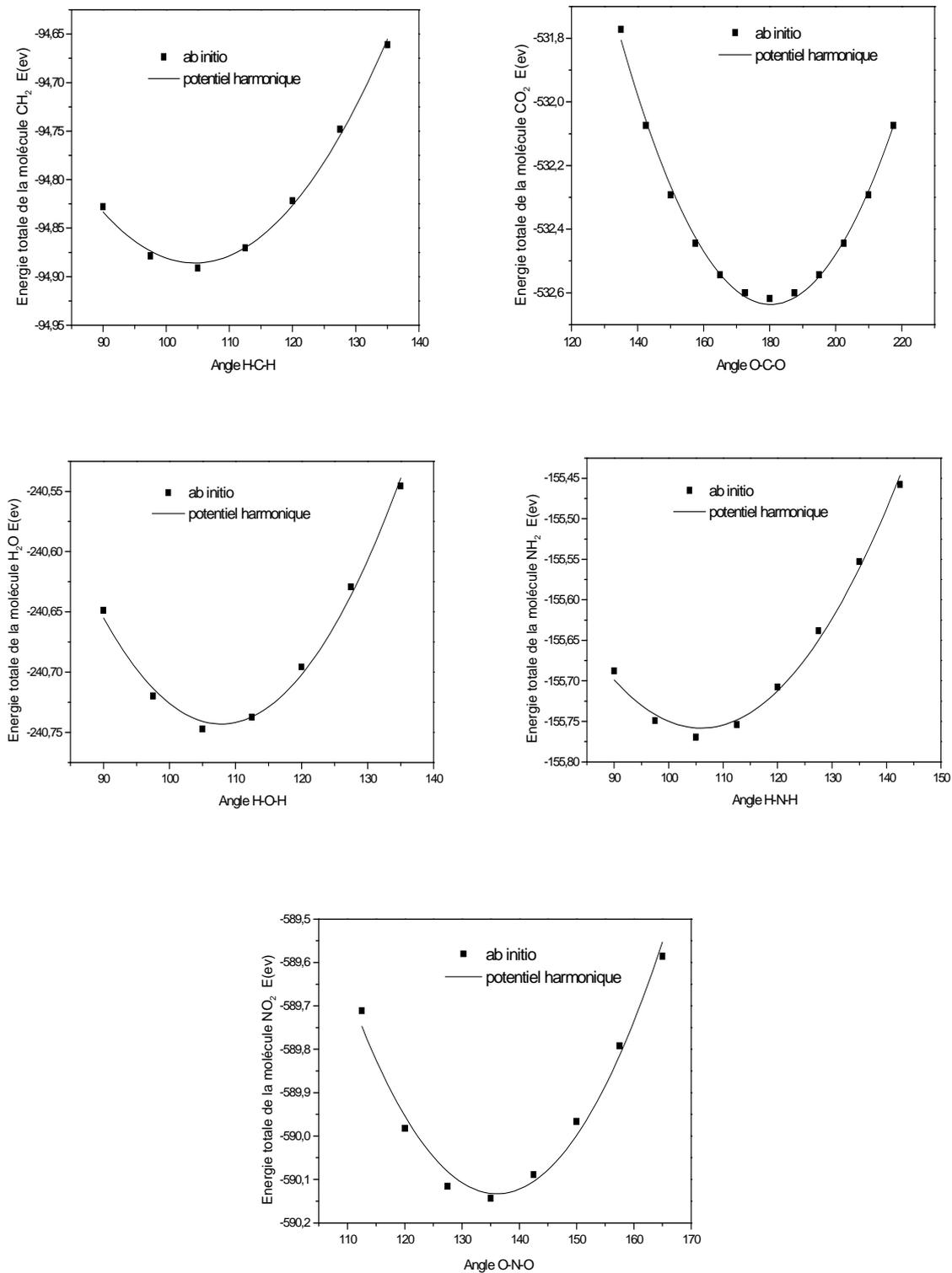


Figure III.5 : Energie totale en fonction de l'angle d'ouverture pour les molécules CH_2 , H_2O , CO_2 , NO_2 , NH_2 , ajusté par un potentiel harmonique

L'ajustement des courbes théoriques par un potentiel harmonique, nous a permis de déduire que les interactions atomiques dans les systèmes triatomiques peuvent être décrites par des potentiels harmoniques [2]. Il est à noter, que les énergies de liaison sont caractérisées par des minima qui représentent les angles d'ouverture à l'équilibre.

Le tableau III.3 regroupe les paramètres d'équilibre des différents systèmes. nous constatons que les résultats obtenus pour les angles d'équilibre θ_0 sont proches de ceux trouvés expérimentalement [51, 55, 56], avec une erreur inférieure à 2,5 %.

Tableau III. 3 : Energie d'équilibre E_θ en eV, angle d'équilibre en degré ($^\circ$) et la constante de force K_θ en ($\text{eV} \cdot \text{deg}^{-2}$) pour les différents systèmes étudiés.

Molécule	θ_0 ($^\circ$)	E_θ (eV)	K_θ ($\text{eV} \cdot \text{deg}^{-2}$)	θ_{exp} ($^\circ$)
H_2O	107.84	-240.7431	0.055	104.45
CO_2	180.30	-532.6364	0.081	180.00
NH_2	105.96	-155.7583	0.047	107.20
NO_2	136.08	-590.1330	0.00139	134.30
CH_2	104.54	-94.8859	0.00050	109.28

La figure III. 6 représente la variation de l'énergie de liaison en fonction de la distance entre les atomes des systèmes précédents. Nous constatons que l'allure de ces courbes est la même que celle des courbes représentées dans la figure III.5. Et par conséquent, nous les avons ajustées aussi par un potentiel harmonique dépendant de la longueur de liaison (équation I.4). Les paramètres d'ajustement, l'énergie E_d , la longueur de liaison à l'équilibre d_0 ainsi que les constantes de forces K_d pour chaque molécule sont regroupées dans le tableau III.4.

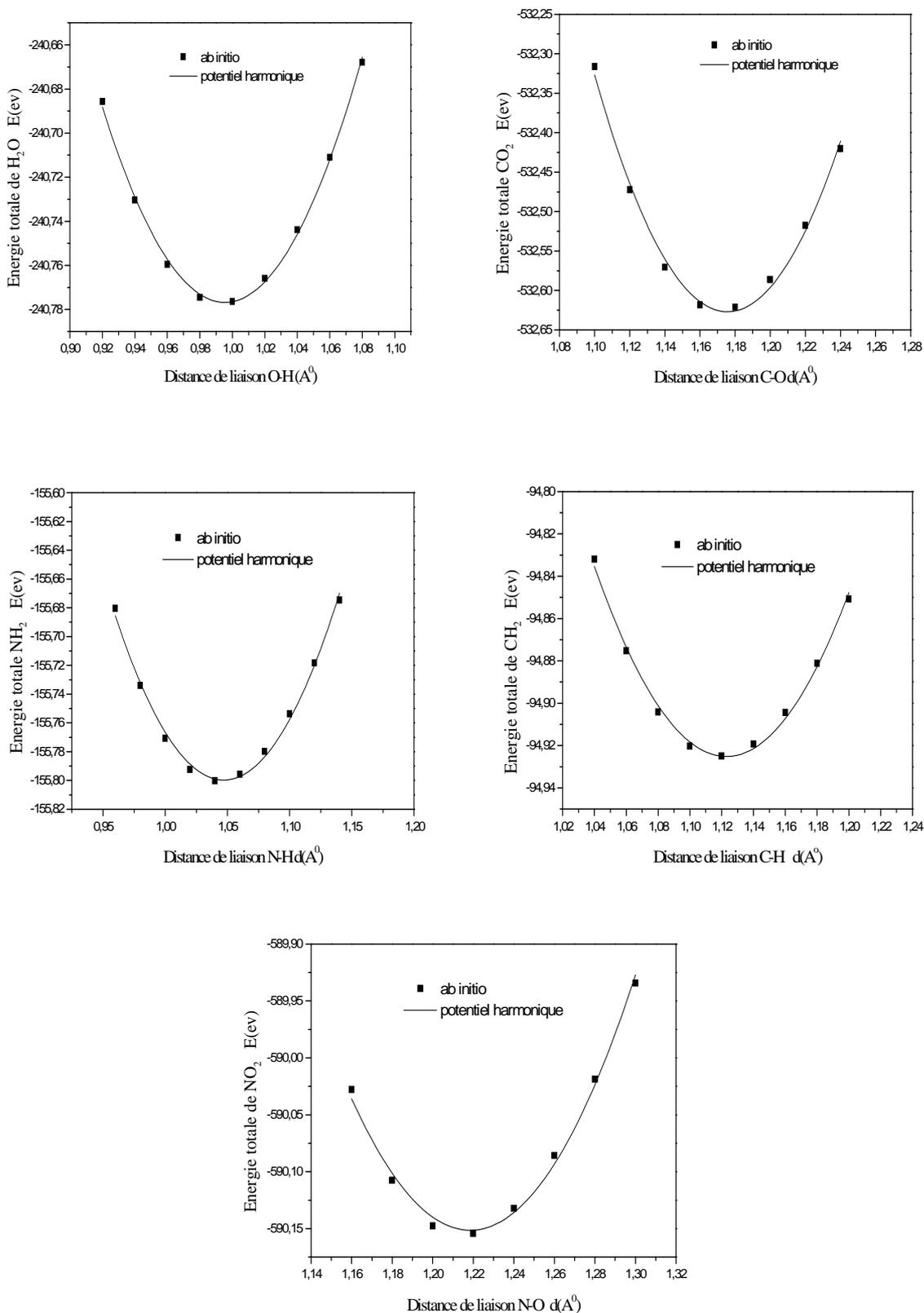


Figure III.6: Energie totale en fonction de la distance des molécules CH₂, H₂O, CO₂, NO₂, NH₂ ajustée par un potentiel harmonique

Tableau III. 4 : Energie d'équilibre E_d en (eV), angle d'équilibre en (degré ($^\circ$)) et la constante de force K_d en (eV. \AA^{-2}) pour les différents systèmes étudiés

Molécule	$d_0(\text{\AA})$	$E_d (ev)$	$K_d (eV. \text{\AA}^{-2})$	$d_{exp} (\text{\AA})$
H_2O	0.989	-240.7818	31.114	0.96 [55]
CO_2	1.169	-532.6409	104.820	1.16 [55]
NH_2	1.040	-155.7988	30.199	1.01 [51]
NO_2	1.210	-590.1572	67.583	1.15 [51]
CH_2	1.110	-94.9272	26.128	1.09 [51]

Nous remarquons, que les longueurs de liaison à l'équilibre sont proches des valeurs obtenues expérimentalement, avec une erreur de 6%. La littérature disponible concernant les énergies de liaison à l'équilibre est pratiquement inexistante pour pouvoir confirmer ou infirmer nos résultats.

III.4. Modélisation des solides cristallins

La modélisation des solides cristallins est scindée en deux parties : La première consiste à déterminer les structures cristallines les plus stables (favorables) des éléments simples tels que l'aluminium (Al), le lithium (Li), le silicium (Si) et le carbone (C) ainsi que les paramètres structuraux d'équilibre des différentes structures. La deuxième partie se consacre au calcul de l'énergie de formation des composés binaires tels que AlLi et SiC en structure B_2 (cubique centré), SiC en structure A_4 (diamant) et Al_3Li en structure L_{12} (cubique faces centré). Les calculs ab initio sont effectués à l'aide d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA en utilisant le pseudo potentiel TM. Dans cette étude les calculs ont été effectués pour $ecut = 26 \text{ Ha}$ et un maillage de points k de $8 \times 8 \times 8$. Le volume de la supercellule utilisée (boite de simulation) est le même que celui de la maille élémentaire.

III.4.1. Les éléments simples : résultats obtenus

Nous avons calculé l'énergie totale du système dans le cas de trois structures cristallines : cubique centré (cc), cubique à faces centrées (cfc) et structure diamant. Nous avons d'abord procédé à l'optimisation de ces structures en déterminant le volume minimal, le module de compression et le paramètre de réseau à l'équilibre, puis nous avons ajusté les courbes de l'énergie totale en fonction du volume (obtenues par les calculs ab initio) par l'équation d'état de la forme Murnaghan [49, 50].

Les figures III.7-III.10 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour trois structures cc, cfc et diamant. Les paramètres énergétiques et structuraux obtenus par ajustement sont regroupés dans le tableau III. 5.

Tableau III. 5 : Les paramètres énergétiques et structuraux d'équilibre des éléments simples (Al, Li, Si, C)

Eléments	structure cristalline	Nos calculs LDA					Expérience [51]	
		B'	$V_0 (ua^3)$	$B(GPA)$	$a(A^0)$	$E_C(Ry)$	$a(A^0)$	$B(GPA)$
Al	<i>bcc</i>	4.4314	109.6567	66,2	3.19	-0,2895	4.225	73
	<i>fcc</i>	4,3090	107.3319	76.8	3,99	-0,2970		
	<i>diam</i>	4,2155	358.1004	39.1	5,96	-0,2394		
Li	<i>bcc</i>	3.3735	130.0534	14.8	3,38	-0,1312	3.477	13.0
	<i>fcc</i>	3.3382	130.4470	13.9	4,26	-0,1325		
	<i>diam</i>	2.9307	333.0510	5.5	5,82	-0,0932		
Si	<i>bcc</i>	3.2383	145.8381	35,3	3,51	-0,0471	5.43	99.2
	<i>fcc</i>	1.9107	129.0847	26,1	4,24	-0,0568		
	<i>diam</i>	4,2875	265.3362	95.5	5.39	-0,2240		
C	<i>bcc</i>	3.9105	67.6610	91.6	2,72	-0,2333	3.567	443
	<i>fcc</i>	2.9425	67.2434	89.3	3,41	-0.2354		
	<i>Diam</i>	3.6557	74.9922	449.7	3,54	-0,6957		

Selon les valeurs de l'énergie de cohésion, la structure la plus stable (favorable) de l'aluminium et de lithium est de type cubique à faces centrées cfc. Et elle est de type diamant pour le silicium et le carbone. Ce résultat a été confirmé expérimentalement dans le cas de l'aluminium, le silicium et le carbone.

Les valeurs du paramètre de maille a des structures stables sont proches des valeurs expérimentales [52, 53], avec des erreurs de 1.48%, 3.15%, 0.73%, 0.56% pour d'Al, Li, Si, et C respectivement. Par contre, Les valeurs du module de compression, sont sous estimées par rapport aux valeurs expérimentales [54] (voir tableau III.5).

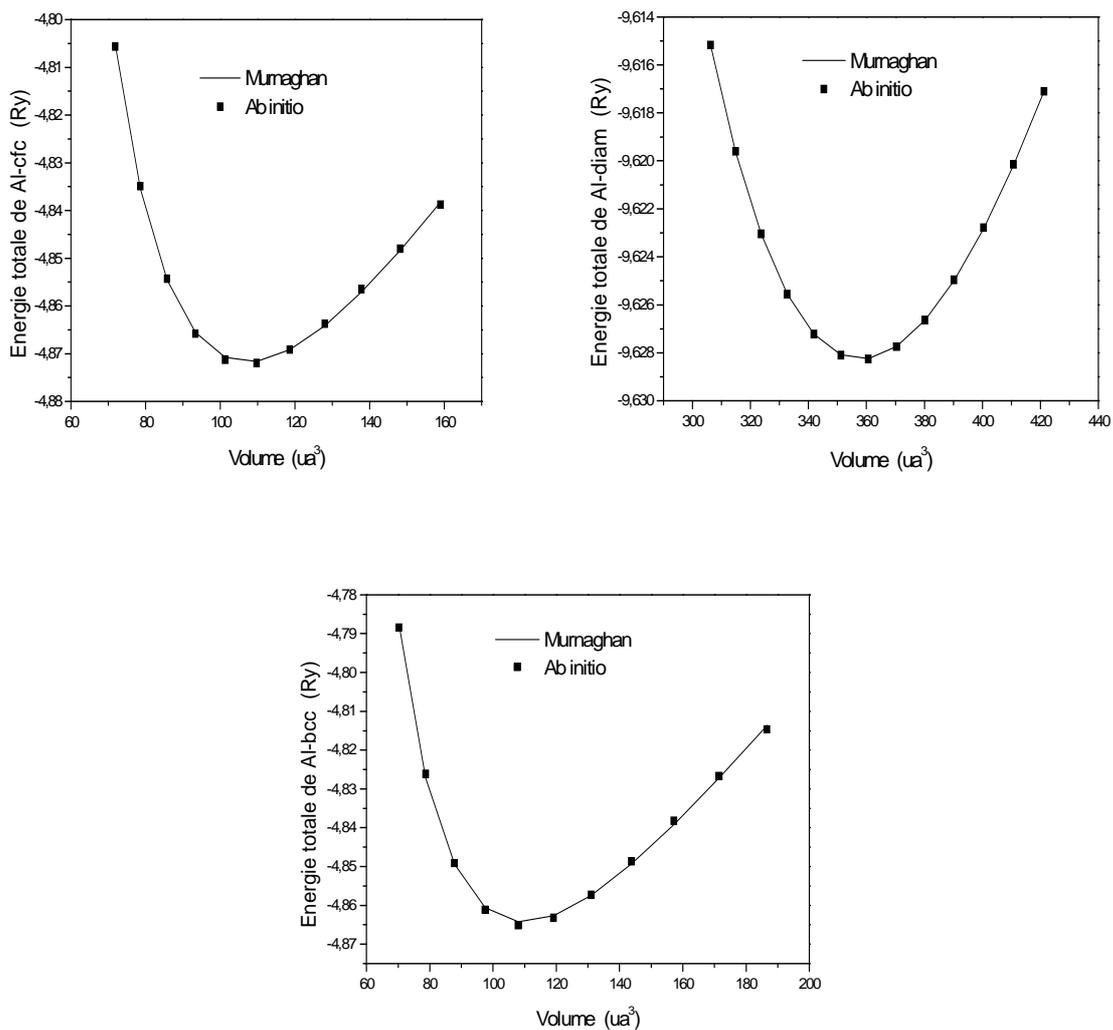


Figure III. 7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de Al dans les structure cc, cfc et diamant

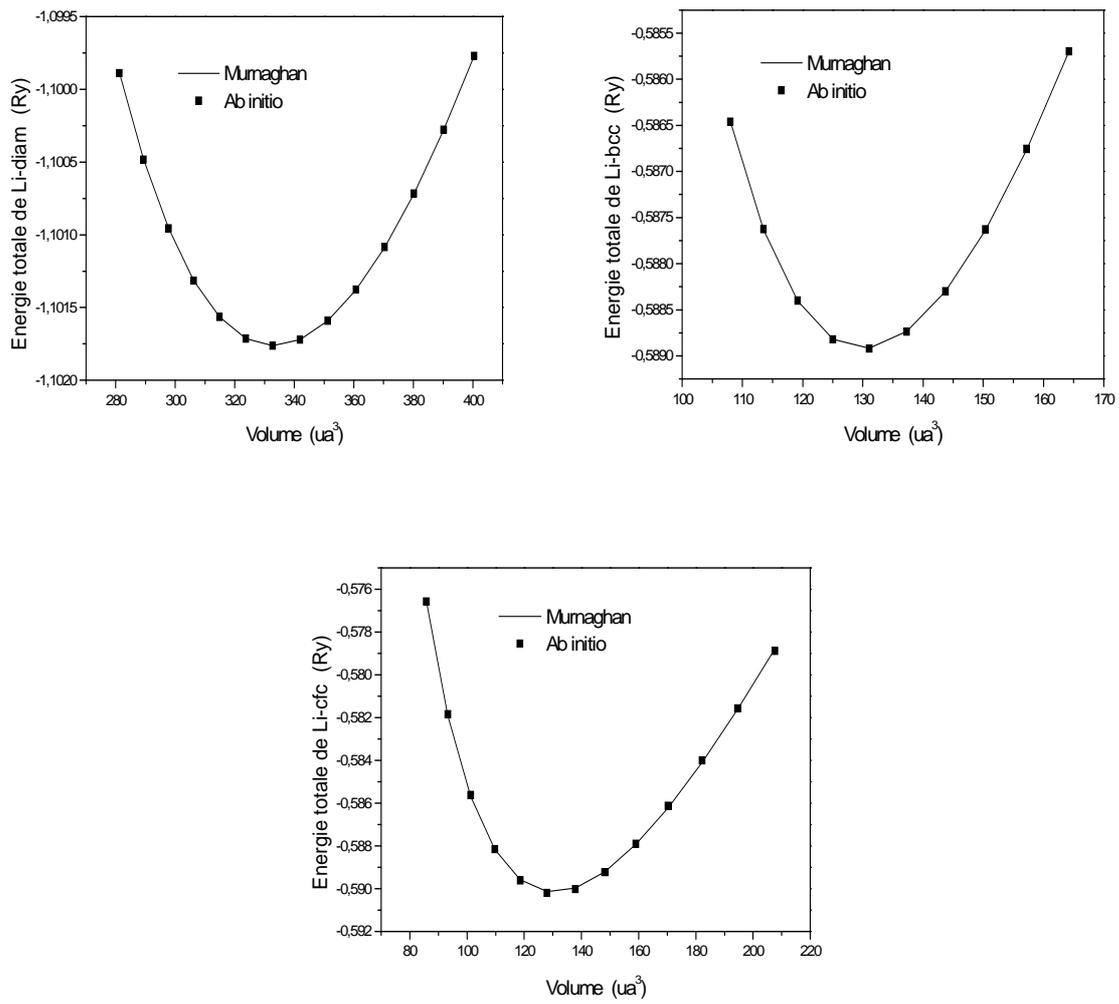


Figure III. 8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de Li dans les structure cc, cfc et diamant.

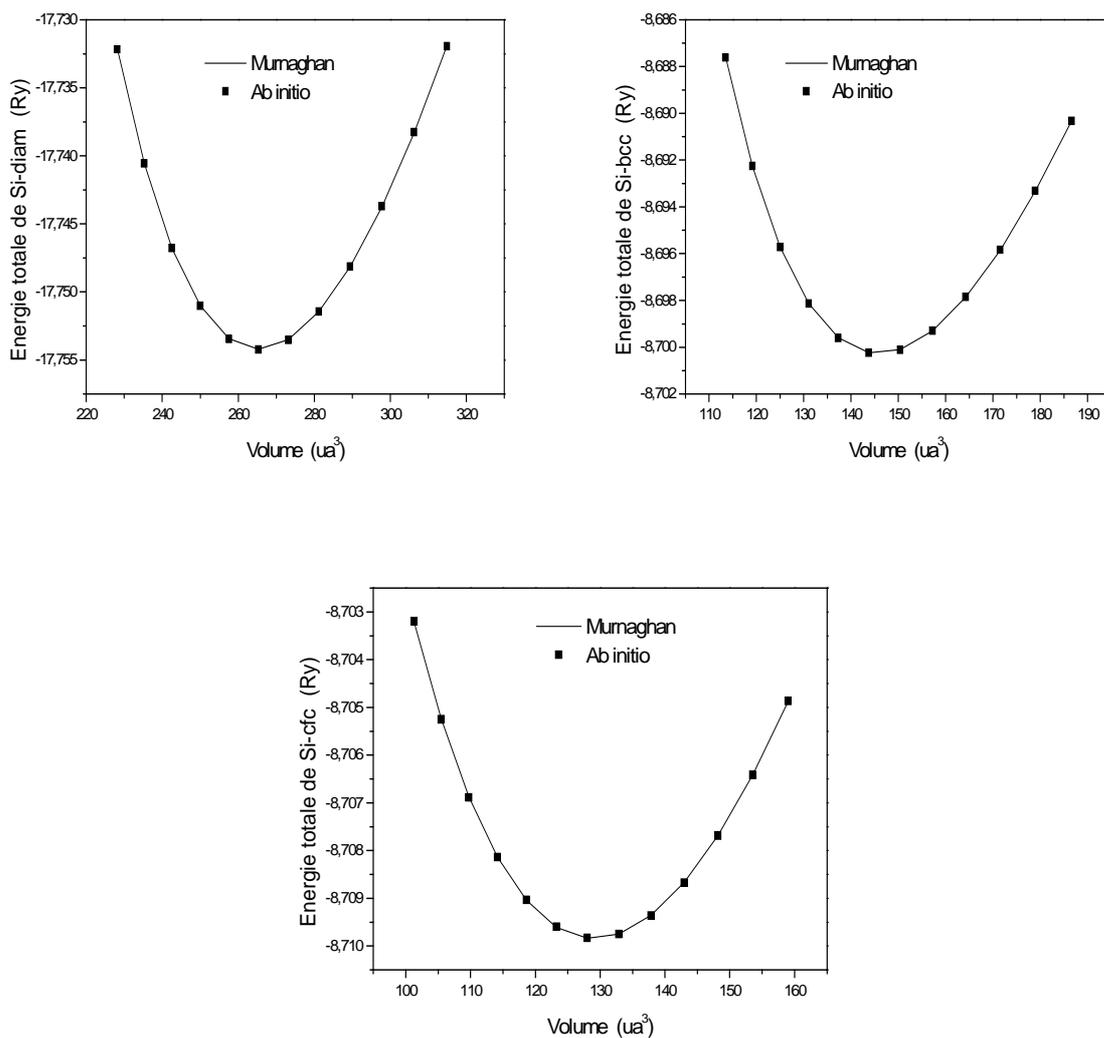


Figure III. 9 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de Si dans les structure cc, fcc et diamant

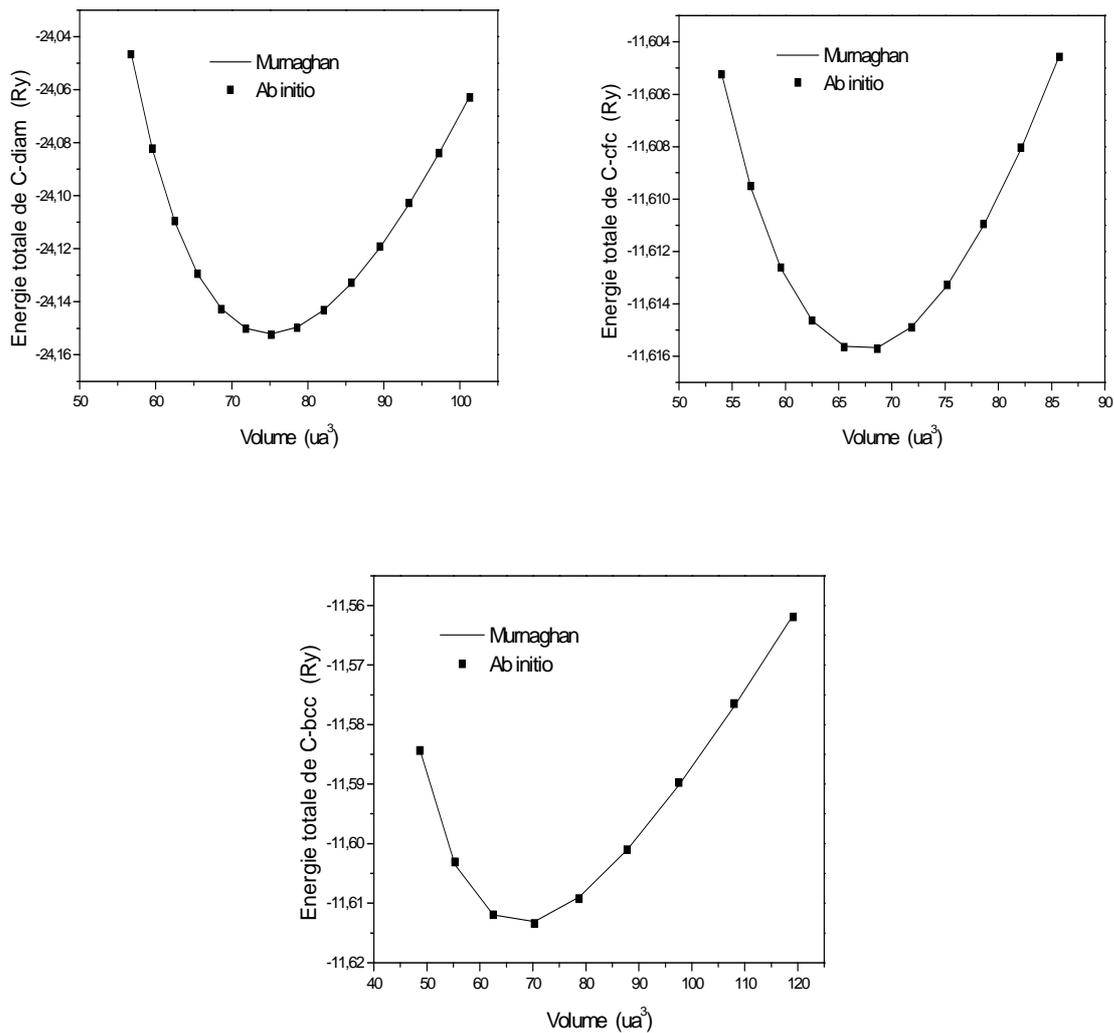


Figure III. 10 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de C dans les structures cc, cfc et diamant

III.4.2. Les composés binaires : résultats obtenus

Le calcul de l'énergie totale des systèmes binaires $B_2\text{-AlLi}$, $B_2\text{-SiC}$, $A_4\text{-SiC}$, $L_{12}\text{-Al}_3\text{Li}$ a été effectué par la même méthode suivie précédemment (approximation LDA, pseudo potentiel TM).

La figure III.11 représente l'énergie totale des systèmes binaires en fonction du volume. Nous constatons qu'elles ont une forme parabolique caractérisées par des minima donc l'ajustement par l'équation d'état de Murnaghan, est fort intéressant. L'ajustement a permis

en plus de la détermination des paramètres énergétiques et structuraux, l'énergie de formation des systèmes binaires. Les paramètres d'ajustement sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Les paramètres énergétiques et structuraux d'équilibre des composés binaires (B_2 -LiAl, B_2 -SiC, L_{12} - Al_3Li , A_4 -SiC)

<i>composé binaire</i>	B'	$V_0 (ua^3)$	$B(GPA)$	$E_T(Ry)$	$a(A^0)$	$E_f(Ry)$
B_2 -LiAl	4.4512	197.7698	44,7	-5.4766	3,08	-0,0080
B_2 -SiC	4.6957	121.1391	162,7	-20.6352	2,62	0,3180
L_{12} - Al_3Li	4.4046	421.2487	67.8	-15,2334	3,96	-0,0073
A_4 -SiC	4.2423	136.7205	221,2	-20.9960	4,33	-0,0214

Le paramètre de maille de la structure A_4 -SiC : est $4,33 A^0$, cette valeur est proche de la valeur expérimentale $4.358 A^0$ [54] avec une erreur relative de moins (0.64%). Le module de compression de A_4 -SiC, est de 221,2 (GPA) est légèrement inférieur par rapport à la valeur expérimentale (224 (GPA)) [54]. Le paramètre de réseau de SiC est petit par rapport au paramètre moyen $0.135 A^0$ des deux paramètres de C et Si. Cette réduction résulte du transfert de charge de Si à C quant la liaison Si-C est formée, ceci est dû au potentiel fort de l'orbitale 2p de C. Par contre dans le cas de AlLi le paramètre de réseau est plus grand que paramètre moyen de deux de Li et C il est de $0.768 A^0$.

L'énergie de formation de B_2 -SiC est de 0,3180 (Ry) par contre pour A_4 -SiC est de -0,0214 (Ry). Ceci signifie que A_4 -SiC est la structure la plus favorable.

Pour les structures L_{12} - Al_3Li . B_2 -AlLi, nous avons trouvé que les énergies de formation sont respectivement de -0,0073 (Ry), -0,0080 (Ry), cela signifie aussi que B_2 -AlLi est la structure la plus stable.

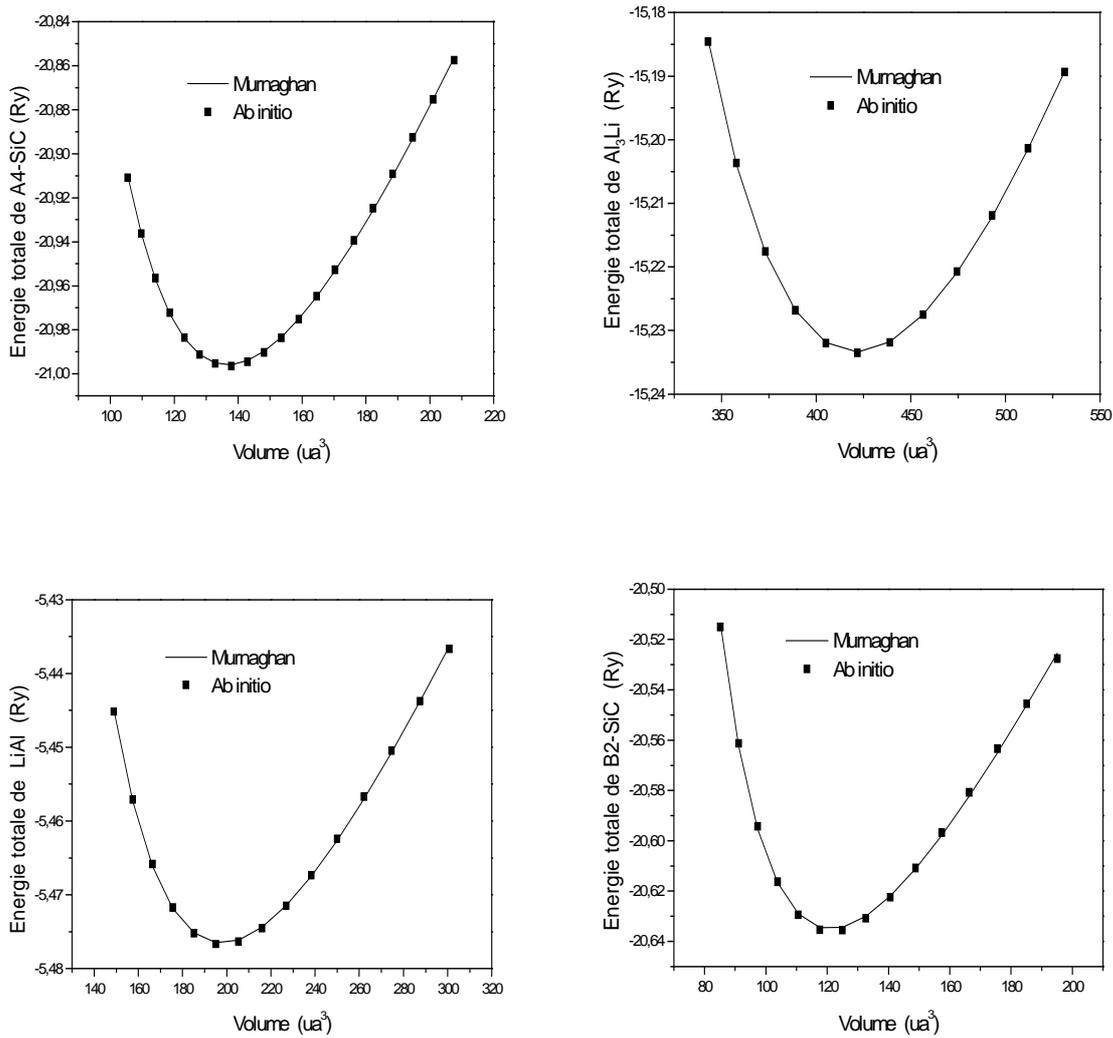


Figure III.11 : l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire des composés binaires : B₂-AlLi, B₂-SiC, A₄-SiC, L₁₂-Al₃Li.

III.5 Etude de l'interaction gaz-surface aluminium

Pour des applications industrielles tels que la destruction des gaz toxiques et le stockage, entres autres, de l'hydrogène, de l'oxygène, nous avons étudié l'adsorption des gaz diatomiques sur une surface d'aluminium. La surface d'adsorption, que nous avons choisi est (001) d'un système cubique a faces centrées de paramètre de maille égal à $a_0=7.63$ ua. La supercellule prise est formée de 4 couches séparées par un vide $4a_0$ (voir figure II. 3). Notant que la surface de la supercellule contient deux atomes d'aluminium. L'énergie de surface est calculée à partir de l'équation II.13.

La substitution de ces molécules dans ses géométries d'équilibre est réalisée dans différents cas, en remplaçant deux atomes de la surface d'aluminium par deux atomes de gaz (la surface est 100% atomes de gaz) ou bien un atome d'aluminium par un atome de H₂, O₂, ou N₂ (la surface est 50% atomes de gaz). Les énergies d'équilibre de molécules utilisées dans tous les calculs qui va suivre sont celles calculées dans les parties précédentes.

Pour calculer l'énergie d'adsorption dans les différents cas nous avons plusieurs possibilités. Dans le cas où nous substituons les atomes de la surface de l'aluminium par un atome ou deux (substitution 50%, 100%) des gaz moléculaires oxygène, hydrogène ou azote l'expression de l'énergie est :

$$E_{ads} = \frac{1}{2} [E(Alx_n) + 2nE(Al) - nE(x_2) - E(Al_{film})] \quad \text{III.7}$$

Où n correspond au nombre d'atomes substitués.

Dans le cas où nous remplaçons les atomes de la surface d'aluminium par des molécules d'atomes différents les énergies d'adsorption sont calculées par:

$$E_{ads} = \frac{1}{2} [E(Alxy) + 4E(Al) - E(xy) - E(Al_{film})] \quad \text{III.8}$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III. 7. Ce tableau montre que l'énergie d'adsorption la plus basse correspond à la substitution de l'hydrogène sur 50% de la surface d'aluminium, cette énergie est négative ce qui montre que la surface est attractive. Par contre si la substitution est à 100%, l'hydrogène recouvre complètement la surface d'aluminium, l'énergie devient positive d'ou la surface devient répulsive. Nous constatons que la surface d'aluminium devient plus attractive lorsqu'elle est dopée en 50% par l'hydrogène.

Dans le cas de la molécule d'oxygène et de la molécule du nitrogène, la substitution à 100% de la surface, correspond à une énergie la plus faible qu'à une substitution de 50%, ceci montre que la surface d'aluminium est plus attractive que lorsqu'elle est complètement recouverte par ces deux molécules.

Dans le cas de la substitution de 100% par des molécules de type d'atomes différents, NO, OH, NH, NO, CO, nous constatons que l'énergie la plus basse correspond au monoxyde

d'hydrogène et au monoxyde d'azote, d'où la surface est plus attractive par rapport aux autres molécules.

Tableau III. 7 : L'énergie d'adsorption sur des surfaces d'Aluminium AlH, AlH₂, AlO, AlO₂, AlN, AlN₂, AlOH, AlNO, AlCO, AlCO.

Alliage binaire	Pourcentage de substitution (%)	Elément X	Elément Y	E _T (Ha)	E _{ads} (Ha)
Al _{film}	0	Al	Al	-34.02554	/
AlH	50	Al	H	-32.1143	-1,8242
AlH ₂	100	H	H	-26.3373	0,2046
AlO	50	Al	O	-62.1451	-0,3575
AlO ₂	100	O	O	-90.0604	-0,5107
AlOH	--	O	H	-58.2247	-0,7086
AlN	50	Al	N	-49.7501	-0,2454
AlN ₂	100	N	N	-65.3076	-0,3237
AlNO	--	O	N	-77.6829	-0,7100
AlNH	--	N	H	-45.8207	-0,2712
AlCO	--	O	C	-68.8604	-0,3705

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a consisté à étudier les interactions atomiques dans des systèmes diatomiques, triatomiques et dans des solides cristallins. Pour cela nous avons modélisé ces interactions dans plusieurs systèmes en utilisant la DFT et en la combinant par des potentiels empiriques à deux corps, potentiels harmoniques et l'équation d'états de Murnaghan.

Nos calculs ab initio effectués grâce à l'approximation de la densité local (LDA), nous ont permis de prédire certaines propriétés énergétiques et structurales des différents systèmes diatomiques, triatomiques et solides cristallins. C'est la prédiction simultanée de ces propriétés, comme les énergies de liaisons, les énergies de cohésion, les distances et les angles d'équilibre qui nous a permis de les confronter à des résultats obtenus par différentes méthodes expérimentales.

En premier lieu, nous avons calculé les énergies de liaison et les distances à l'état d'équilibre des systèmes diatomiques (H_2 , N_2 , O_2 , OH, NH, CH, NO et CO). Les résultats obtenus, en utilisant le pseudo potentiel Troullier-Martins à norme conservée sont en parfait accord (une erreur inférieure à 5%) avec l'expérience. Ceci a permis de dire que le pseudo potentiel Troullier-Martins est le mieux adapté pour décrire les interactions atomiques dans les systèmes moléculaires étudiés. Il est clair que le contexte de ce dernier qui garantit la description de la densité de charge de valence, joue un rôle essentiel dans la précision des calculs.

Nous avons ainsi constaté que les interactions entre les atomes des systèmes diatomiques sont bien décrites par des potentiels empiriques de type Morse et UBER. Ceci a confirmé l'existence des liaisons atomiques fortes. De même, l'étude de l'évolution de l'énergie totale des systèmes triatomiques en fonction de la distance de liaison et de l'angle d'ouverture nous a permis de prédire les géométries d'équilibres (liaisons et angles d'équilibre). Cette étude nous a conduit aussi à déterminer les constantes de force qui sont

des paramètres importants pour compléter les connaissances expérimentales surtout dans l'étude de l'interaction molécule-surface métallique.

Et en deuxième, lieu nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume, des solides cristallins pour des éléments simples et pour des composés binaires, pour déterminer les paramètres structuraux des différentes structures : l'énergie totale à l'état fondamental, l'énergie de cohésion et l'énergie de formation. Dans cette partie, nous avons déterminé les structures cristallines les plus stables des éléments simples. Les paramètres structuraux à l'équilibre, sont obtenus par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. Nous avons calculé d'une part, l'énergie d'équilibre, le paramètre de maille et le coefficient de compression des éléments simples : Al, Li, Si, et C. et des composés binaires: B₂-AlLi, B₂-SiC, A₄-SiC, L₁₂ Al₃Li et d'autre part, nous avons calculé l'énergie de cohésion des éléments simples et l'énergie de formation des composés binaires. Les résultats théoriques obtenus montrent que les éléments simples, sont très stables. Ceci, est en accord avec les résultats de la littérature. Dans certains cas la différence entre nos calculs et les valeurs expérimentales peut être tributaire à la particularité de la méthode de pseudo potentiel, et ou à l'équation d'état utilisée. Cette étude a affirmé que les propriétés énergétique et structurale des matériaux (molécules et solides cristallins), sont déterminées, à priori, par les interactions atomiques, notamment les liaisons atomiques.

Finalement, les résultats de la première et de la deuxième partie ont été utilisés pour l'étude de l'interaction gaz-surface. Cette étude a servi en particulier dans le calcul de l'énergie d'adsorption de plusieurs molécules : H₂, O₂, N₂, OH, NO, NH et CO sur la surface d'Aluminium. L'insertion de ces molécules dans ces géométries d'équilibre (énergie et distance) est réalisée dans différents cas : en substituant deux atomes de la surface d'aluminium par deux atomes des gaz moléculaires (la surface est 100% atomes de gaz) ou bien la substitution d'un atome d'aluminium par un atome de gaz H₂, O₂, ou N₂ (la surface est 50% atomes de gaz). La comparaison globale des énergies d'adsorption de différentes molécules révèle que l'hydrogène est plus adsorbé par rapport aux autres gaz. Cette étude ouvrira certainement des perspectives inégalées en industrie particulièrement dans le domaine de stockage de l'hydrogène et la destruction des quelques gaz toxiques. De plus, notre contribution réalisée par les calculs ab initio, nous a permis d'avoir directement accès à des informations qui, expérimentalement, sont parfois inaccessibles, comme les constantes de forces et les structures géométriques d'équilibre de plusieurs molécules.

Références

- [1] Wilfried Kurz Jean, P. Mercer Gérald Zambelli, Introduction à la science des matériaux, deuxième édition, Presse polytechniques et universitaires romandes, (1995).
- [2] Philippe Richard, Introduction à la modélisation moléculaire, Mécanique Moléculaire, chapitre II,(mastercmpp.u-bourgogne.fr/**Modelisation_Notes_Cours2_2009**.pdf)
- [3] Amirouche Lynda, Thèse de Doctorat, USTHB 20/ 2007-E/PH.
- [4] S. Erkoç, Physics of clusters, ARI 51, pp11-14, Springer-Verlag, (1998).
- [5] P.Gunes, S. Simsek, S. Erkoç, Int. J. Mod. Phys. C, 11, No.3, 451-467 (2000).
- [6] S. Erkoç, Annu. Rev. Comp. Phys. IX, 1-103, Dietrich Stauffer (2001).
- [7] P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer, Physique des transitions de phases, Dunod (1999).
- [8] Edwige Vincent, Thèse de doctorat, Lille1, (2006).
- [9] Amitava Banerjia, John R. Smit, Phys. Rev B volume 37, 12(1988).
- [10] John R. Smith, John Ferrante, J. H. Rose, Phys. Rev. B 25, 1419(1982). Et John P. Perdew, John R. Smith, Surf. Sci. Lett. 141, L295 (1984).
- [11] John Ferrante, John R. Smith, James H. Rose, Phys. Rev. Lett. 50, 1385 (1983).
- [12] R. C. Lincoln, K. M. Koliwad, P. B. Ghate, University, Ithaca, New York. Phys. Rev, (1967).
- [13] L. A. Girifalco, V. G. Weizer, Phys. Rev. 114, 687 (1969).
- [14] P. Hoekstra, D. R. Behrendt, Phys. Rev. 128, 560, (1962).
- [15] R. M. J. Cotterill, M. Doyama, Phys. Rev. 145, 465 (1966).
- [16] B. Monasse, Matériaux pour l'ingénieur, Modélisation moléculaire des matériaux Chapitre XXVIII, (mms2.ensmp.fr/mat_paris/.../Ch_28_Dyn_Molec.pdf)
- [17] Chaliers, Métallurgie physique.
- [18] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. 5eme Édition, Bordas, Paris, (1983)
- [19] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory (Springer-Verlag, Berlin, 1990); R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford, New York, 1989).
- [20] M. Fuchs, M. Scheffler. Computer Physics Communication 119 (1999) 68
- [21] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, J. Phy. Chem.100(1996) 12974
- [22] El Hocine Megchiche, These de Doctorat, Université Toulouse III(2007).
- [23] L. Rabahi. Memoire de Magistère (2010)
- [24] C. Frayet, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [25] J. C. Slater, Phys Rev, Vol 81, No 3, (1951).

- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, Vol 136, No 3B, (1964).
- [27] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods, (2006).
- [28] W. Kohn, L. J. Sham, Phys Rev, Vol 140, No 4A, (1965).
- [29] U.V. Barth, L. Hedin, Solid State phys, J. Phys, Vol 5, (1972).
- [30] D. M. Coperly, B. J. Alder, Phys Rev Let, Vol 45, No 7, (1980).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys Rev, Lett 77, (1996).
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys Rev, Vol 78, No 7, (1997).
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys RevB, Vol 45, No 23, (1992).
- [34] B. Meyer, J. Grotendorst, S. Blugel, Computational, Nanoscience, D. Marx, Johnvon Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, Vol. 31, (2006).
- [35] D. J. Singh, L. Nordstrom, Pseudopotentials and the LAPW Method, 2 Ed, (2006).
- [36] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [37] D. Vanderbilt, Phys Rev B, Vol 41, No 11, (1990).
- [38] X. Gonze et al, Comput. Mat. Sci., 25, 478-492, 2002. (The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. See <http://www.Abinit.org>)
- [39] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, Comput. Mater. Sci. 25, 478 (2002).
- [40] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996).
- [41] C. Hartwigzen, S. Goedecker, J. Hutter, Phys. Rev B 58, 3641(1998).
- [42] <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.txt>.
- [43] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, Comput. Mater. Sci. 25 (2002) 478.
- [44] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan, Z. Kristallogr, 220 (2005) 558.
- [45] M. Widom, I. Al Lehyani and J.A. Moriaty, Phys. B 62, 3648-3657, 2000.
- [46] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 4th Edition.
- [47] Yann. Pouillon, thèse doctorat, Université Louis Pasteur (Strasbourg I) (2002).
- [48] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Physical Review. B 13, 5188 (1976).

- [49] Murnaghan, F.D; Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 1944.
- [50] P. Scharoch, J. Peisert, K. Tatarczyk, Vol. 112 (2007).
- [51] Fabien Tran, Robert Laskowski, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Phy. Rev B 75, 115131 (2007).
- [52] R. R. Reddy & R. Viswanath J. Astrophys. Astr. University, Anantapur 515003 (1989).
- [53] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th Edition, Wiley, New York, (1986).
- [54] Victor N. Staroverov and Gustavo E. Scuseria, phys. Rev. B 69, (2004).
- [55] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, Phy. Rev, Vol 58, Germany (1998).
- [56] D. J. Siegel, L. G. Hector, J. B. Adams, Phy. Rev B 67, 092105 (2003).