



Mémoire de Master

Présenté par :

- Chabana Koko

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité :

Chimie des matériaux

Thème :

**Etude théorique de l'adsorption des molécules CO, CO₂
et NO Sur un nanoruban de carbone dopé avec le fer**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Barka Fatiha	Chimie	Examineur
Azouz Elhachemi	Chimie	Examineur
Boufala khaled	Physique	Encadreur

2020-2021

Remerciement

Je tiens à remercier dieu, de nous avoir mis sur le droit chemin et de nous avoir éclairé la voie du savoir

Un grand merci à mon encadreur Mr. «K. BOUFALA », pour ses conseils, sa compréhension et sa gentillesse durant tout le long de mon mémoire,

Je remercie également les enseignants du département chimique

Je remercie les membres de jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.

Enfin, j'adresse un grand merci à toute ma famille, mes parents, mes frères, ma sœur « Hamida », pour leur soutien inconditionnel.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre1 : Etude bibliographique et aperçu sur les structures à base de graphène	
1. Intruduction.....	2
2. les formes allotropique du carbone.....	2
2.1. Le diamant.....	2
2.2. Le graphite.....	3
2.3. Le graphène.....	3
2.4. Les nanotubes.....	3
2.5. Le fullerène.....	3
2.6. Les nanoruban.....	3
3. Etude du graphène.....	4
3.1. Structure cristallographique du graphène.....	4
3.2. Structure de bandes électroniques.....	5
3.3 Propriétés physique et chimique de graphène.....	7
3.4. Propriétés électriques.....	7
4. Nanoruban de carbone.....	8
4.1. Nanoruban de type Armchair.....	8
4.2. Nanoruban de type zigzag.....	10
4.3. Choix du nanoruban de type armchair.....	10
5. Détection des molécules CO, CO ₂ et NO.....	11
6. Adsorption de molécules sur un nanoruban de carbone dopé avec le fer.....	11
7. Conclusion.....	11
Chapitre 2: Théorie de la fonctionnelle de densité et code de calcul siesta	
1. Introduction.....	12
2.1. Equation de Schrödinger.....	12
2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	13
2.2. Approximation de Hartree.....	14
2.3. Approximation de Hartree-Fock.....	15
3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	15
3.1. Théorème 1.....	16

3.2. Théorème 2.....	16
4. Equation de Kohn-Sham.....	16
5. Terme d'échange-corrélation.....	17
6. Approximation de la densité locale (LDF).....	18
7. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
8. Relaxation de la structure.....	19
8.1..La méthode du gradient conjugué.....	19
10. La méthode des pseudopotentiels.....	20
10.1 Définition	20
10.2. Construction d'un pseudopotentiel.....	20
11. Aperçu sur le code de calcul siesta.....	20
11.1 Quelques propriétés calculées par le code siesta.....	21
11.2. Exécution du code siesta.....	21
12. Conclusion.....	22

Chapitre 3 : résultats et discussions

1. Introduction	23
2. Optimisation des paramètres de calculs siesta.....	23
2.1 Optimisation du nombre de points K	23
2.2 Optimisation du paramètre mesh-cutoff.....	24
3. Etude du graphène.....	25
3.1. Structure géométrique du graphène.....	25
3.2. Structure de bandes et propriétés magnétiques du graphène.....	26
4.Nanoruban de carbone de type armchair.....	27
4.1. Propriétés structurelles.....	28
4.2. Propriétés électroniques et magnétiques.....	28
5.Etude du nanoruban de type armchaire dopé avec l'atome de fer.....	28
5.1 Propriétés électronique.....	29
5.2 Propriétés magnétiques.....	29
6. Adsorption de la molécule CO sur un nanoruban de carbone de type armchair.....	30
6.1.Propriétés structurelles.....	30
6.2.Propriétés électroniques.....	32
7.Adsorption de la molécule CO sur un nanoruban de type armchair dopé avec un	

atome Fe.....	32
7.1.Propriétés structurelles.....	32
7.2.Propriétés électroniques et magnétiques.....	32
8. Adsorption de la molécule CO ₂ sur le nanoruban dopé avec un atome de fer.....	34
8.1. Propriétés structurelles.....	34
8.2. Propriétés électroniques.....	34
8.3. Propriétés magnétiques.....	34
9. Adsorption de la molécule NO sur le nanoruban.....	36
9.1. Propriétés structurelles.....	36
9.2. Propriétés électroniques.....	36
9.3. Propriétés magnétiques.....	36
9.4 Magnétisme non colinéaire.....	37
10. Conclusion.....	38
Conclusion generals et perspectives.....	39
Références bibliographique.....	41

Introduction générale

Introduction générale

La recherche dans le domaine des nanostructures aux dimensions réduites est très ciblée par de nombreux laboratoires et équipes de recherche dans le monde. Cet intérêt de plus en plus croissant est dû d'une part, au développement des moyens expérimentaux qui permettent à l'heure actuelle d'explorer la matière à l'échelle de l'atome et d'autre part, grâce au développement des moyens de calcul et l'apparition de nouvelles théorie dans le domaine de la physique du solide. L'association de ces deux volets, expérimental et théorique a permis l'émergence d'une discipline consacrée aux nanomatériaux avec des applications intéressantes dans plusieurs domaines et principalement dans l'électronique. Le graphène est un matériau révolutionnaire de par ses propriétés électrique et mécanique découvert en 2004, où on 'a réussi à isoler un seul plan atomique du graphite. En effet, ce plan atomique reste stable et possède des propriétés chimiques, mécaniques et électroniques exceptionnelles. Plus récemment, des structures à une dimension ont révolutionné la recherche dans le domaine des nanostructures à base de graphène, à savoir, les nanorubans, les nanotubes. Ce qui rend ces structures importantes, du point de vue scientifique, ce sont leurs propriétés nouvelles qui n'existent pas dans les autres matériaux massifs (graphite et diamant) d'une part et d'autre part, par le fait que les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de la taille, ce qui offre plusieurs possibilités en fonction de la taille et du dopage utilisé.

Le travail reporté dans ce mémoire consiste à l'étude de l'effet de l'adsorption des molécules CO, CO₂ et NO sur un nanoruban de type armchair dopé avec le fer, sur les propriétés électroniques, structurales et magnétiques. L'objectif de ce travail c'est de voir l'évolution des propriétés du matériau avec et sans la molécule. Ce type de matériau est utilisé comme détecteur de molécules toxiques, comme le CO, CO₂, NO et NO₂...etc.

Le manuscrit, s'articule sur trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les matériaux à base de graphène et quelques applications sur l'utilisation des nanorubans de type armchair dopés avec le fer comme détecteurs de molécules. Le deuxième chapitre décrit la théorie de la fonctionnelle de densité et quelques notions sur le code siesta. Dans le troisième chapitre, nous allons exposer les principaux résultats obtenus par la simulation, avec interprétation.

Le travail se termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre 1

Etude bibliographique et aperçu sur les structures à base de graphène

1 Introduction

Le carbone est un élément chimique important dans l'univers, Il se situe sur la quatorzième colonne du tableau périodique à côté de l'atome du bore et de l'azote. Il possède six électrons et adopte la configuration électronique de l'état fondamental suivante $1S^2 2S^2 2P^2$. Sa couche de valence comporte quatre électrons, ce qui lui permet de former quatre types de liaisons et ses orbitales atomiques de valence sont capables de s'hybrider pour former selon le cas des orbitales hybridées. En effet, dans le cas du graphène, l'orbitale 2S se mélange avec l'orbitale $2P_x$ et $2P_y$ pour former trois orbitales hybridées SP^2 . La troisième orbitale $2P_z$ orientée selon l'axe oz ne participe pas à l'hybridation et forme uniquement une liaison π avec l'atome voisin. Cette hybridation sans la contribution de l'orbitale P_z est responsable du caractère bidimensionnel de la structure du graphène.

Dans ce chapitre, nous allons présenter d'abord, les systèmes à base de graphène, à savoir, le graphène et les nanoruban avec un aperçu rapide sur les nanotubes de carbone. Ensuite, nous allons décrire deux types de nanorubans (armchair et zigzag) et à la fin on termine par les applications associées à ce type de structures dans le domaine des nanotechnologies et dans le domaine de la microélectronique.

Dans ce travail, nous allons étudier les propriétés électroniques et magnétiques de systèmes composés de molécules CO, CO₂ et NO adsorbées sur la surface de nanoruban de type armchair dopés avec le fer. L'introduction de l'atome de fer n'est pas triviale, mais pour assurer la stabilité de la molécule sur la surface du nanoruban [1]. Ce genre de systèmes comme nous allons le voir plus loin est utilisé comme détecteur de ces molécules.

2. Les formes allotropiques du carbone

Les formes allotropiques de carbone présentes naturellement à l'état solide sur terre sont le carbone amorphe, le diamant et le graphite qui sont des structures massives tridimensionnelles. Le graphène est constitué d'un plan atomique, on trouve aussi les structures unidimensionnelles comme les nanotubes et les nanorubans. Le fullerène est une molécule composée de 60 atomes qui a la forme d'une sphère où les atomes sont placés sur sa surface. Nous avons représenté sur la figure 1-1, les formes allotropiques du carbone.

2.1. Le diamant: est une formes cristalline transparente extrêmement dure avec chaque atome de carbone entouré de quatre liaisons simple, dans un arrangement tétraédrique, c'est un isolant électrique [2].

2.2. Le graphite: Il est constitué de superposition de plans de graphène. C'est un matériau de couleur grise qui est stable dans la nature dans les conditions normales de température et de pression [3].

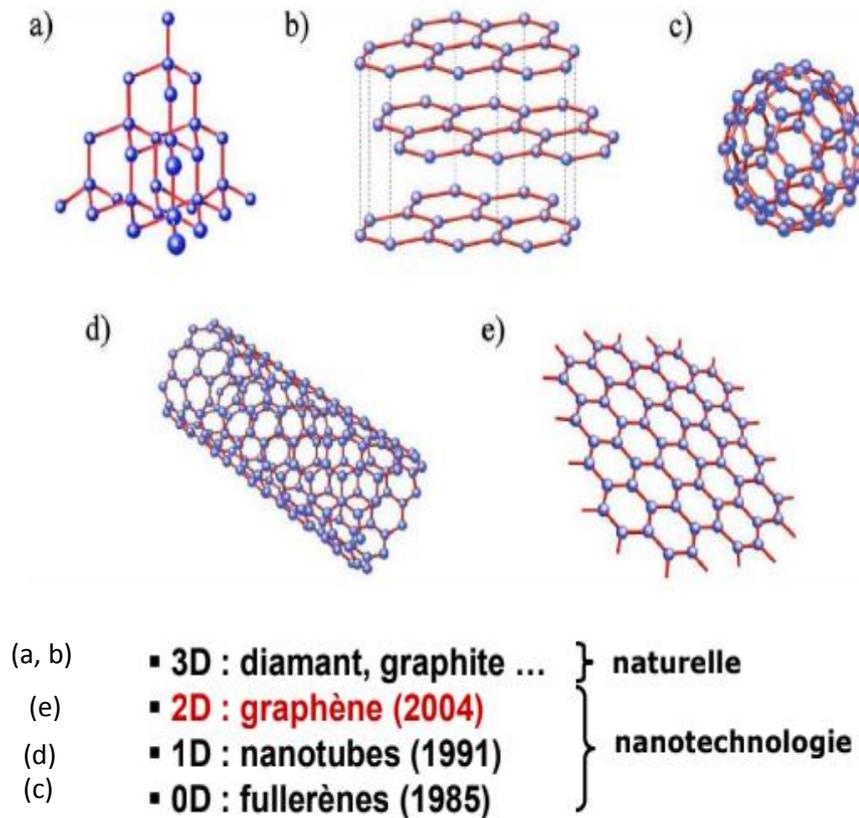


Figure 1-1 : Structures allotropiques du carbon: a/Diamant, b/Graphite, c/Fullerène, d/Nanotubes , e/Graphène et nanorubans [4].

2.3. Le graphène: c'est l'entité de base du graphite, il est défini comme une monocouche plane de carbone. Les bandes de valence et de conduction se touchent à deux points appelés point de Dirac.

2.4. Les nanotubes: ils sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulé sur eux-mêmes formant un tube.

2.5. Le fullerène: c'est un système à 0 dimensions, découvert en 1985, une nouvelle famille de molécules, formant un réseau cristallographique sphérique creux composé de 60 atomes.

2.6. Les nanorubans: sont des bandes de graphène de largeur finies et de longueurs infinies [5].

3. Etude du graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel composé d'un seul plan atomique où les atomes de carbone sont répartis sur les nœuds d'une structure en nids d'abeilles. Le paramètre de maille expérimental est de 1,417Å et tous les angles sont égaux à 120° [6]. C'est un cristal composé de plans simples d'atomes de carbone, qui sont régulièrement répartis sur un réseau hexagonal en « nid d'abeille ». C'est l'entité de base du graphite et constitue la base de nombreuses autres formes (allotropiques) du carbone. D'autres dimensions telles que les fullerènes (0 dimensions), les nanotubes de carbone (une dimension) et le graphite (3 dimensions).

Le graphène est constitué de deux sous réseaux atomiques, les deux paramètres de son maillage primitif sont $a=b=2,46 \text{ \AA}$.

La première fois dans l'histoire où le graphène fut étudié remonte aux années 40, où un physicien du solide nommé, P.R. Wallace et Feldner [7,8] grâce à une étude purement théorique ont réussi à démontrer la possibilité d'avoir un seul plan atomique stable (le graphène). Cette étude s'arrête à ce stade, car d'une part on a pas trouvé encore la méthode d'élaboration du graphène à l'époque et d'autre part, plusieurs autres études théoriques ont démontré l'impossibilité de l'existence des structures bidimensionnelles comme le graphène. En effet, le théorème de Mermin Wagner a montré que ces matériaux ne sont pas stables [9].

La situation reste inchangée jusqu'à l'année 2004, où deux physiciens et leur équipe [10, 11] ont réussi à isoler un seul plan atomique du graphite dit « le graphène ». Ce plan atomique est obtenu par une méthode simple et reste stable et garde sa géométrie plane dans les conditions normales.

3.1. Structure cristallographique du graphène

Le graphène est composé d'un seul plan d'atomes arrangés dans une structure en nid d'abeille. La distance entre deux atomes proches voisins est 1,417 Å. La maille élémentaire du graphène est constituée de deux atomes et de deux vecteurs de translation \vec{a}_1 et \vec{a}_2 donnés par la formule 1-1 ci-dessous.

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a_{c-c}}{2} (3, \sqrt{3}) \\ |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a\sqrt{3} \approx 2,46\text{\AA} \\ \vec{a}_2 = \frac{a_{c-c}}{2} (3, -\sqrt{3}) \end{cases} \quad (1 - 1)$$

Dans l'espace réciproque, les deux vecteurs de base sont définis ci-dessous :

$$\vec{A}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad \vec{A}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{\sqrt{3}a} \right)$$

Ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin les points de symétrie sont Γ situé au centre, k' et k situé aux coins de la zone de Brillouin. Leurs coordonnées dans l'espace réciproque sont:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a_{c-c}}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_{c-c}} \right), \quad k' = \left(\frac{2\pi}{3a_{c-c}}, \frac{-2\pi}{3\sqrt{3}a_{c-c}} \right)$$

La figure 1-2, montre le réseau direct et la première zone de Brillouin du graphène.

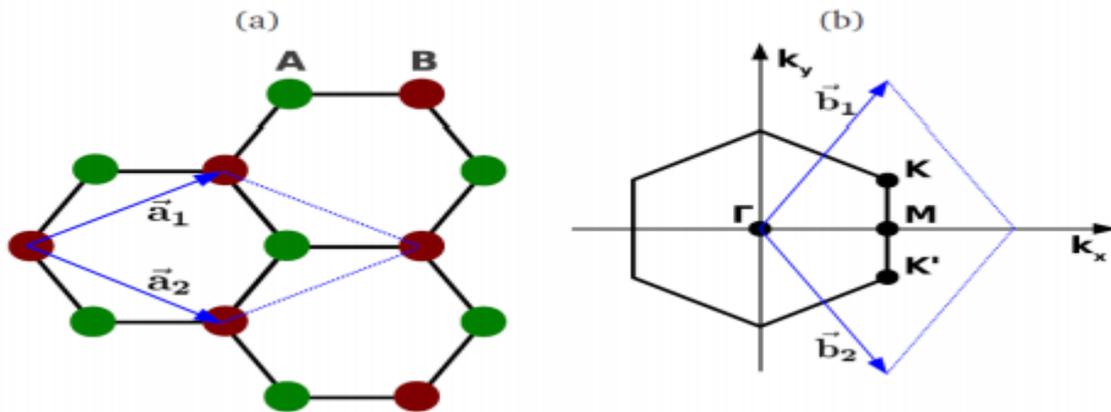


Figure 1-2 Réseau direct et première zone de Brillouin du graphène [12]

Avec : $|IK| = |IK'| = \frac{4\pi}{3a\sqrt{3}} \approx 1,7A^{-1}$

- Les vecteurs qui relient un atome B avec ses plus proches voisins (atome A) sont définis par :

$$\begin{cases} \vec{S}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \\ \vec{S}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \\ \vec{S}_3 = -a(1, 0) \end{cases}$$

3.2. Structure de bandes électroniques

Les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence et hybridées sp^2 dans le plan de graphène les orbitales libres p_z contenant le dernier électron de valence sont perpendiculaires à ce plan vont former des liaisons liantes avec les plus proches voisins de type π anti liantes π^* . La structure de bande obtenue par l'approche des liaisons fortes établie par WALLACE en 1947 est donnée par la formule (1-2) ci-dessous :

$$E_{\pm}^{\pm}(k_x, k_y) = \pm y_0 \left[1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \dots (1-2)$$

On donne ci-dessous, la structure de bande du graphène tracé suivant les points de plus haute symétrie dans le réseau réciproque (Figure 1-3).

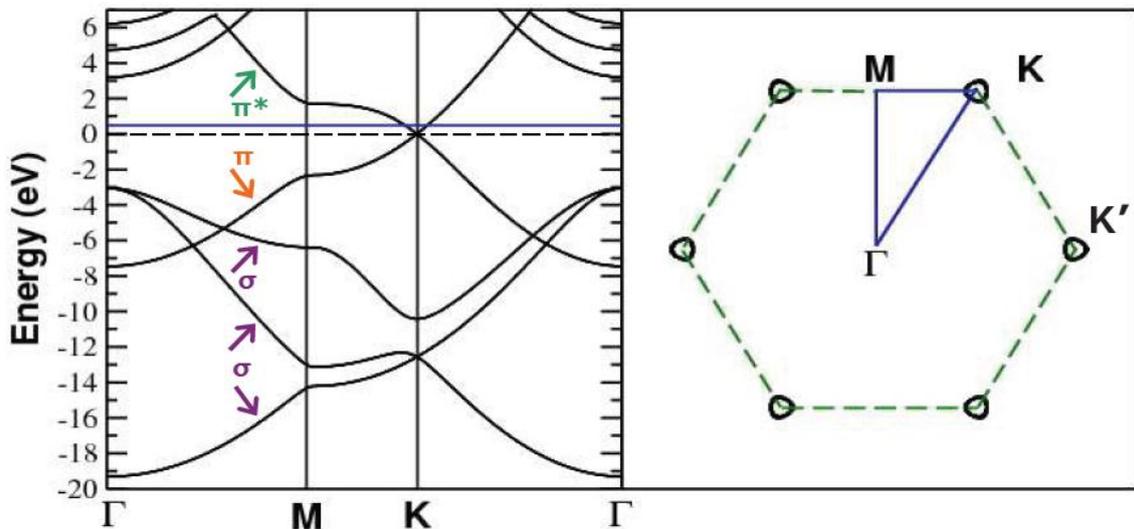


Figure 1-3 : A gauche : Structure de bandes d'énergie du graphène, à droite, les points de plus haute symétrie [13].

Le point Γ représente l'origine de la première zone de Brillouin.

Sur la structure de bande, le point le plus important est le point K appelé, le point de Dirac. On voit bien sur la figure 1-3 que le niveau de Fermi (représenté en ligne discontinus) passe au point de contact entre la bande de valence (π) et la bande de conduction (π^*). Dans ce cas le graphène est un semi-conducteur avec un gap fermé. Ce point a son importance en physique du solide, car il donne lieu à une masse effective nulle avec une mobilité élevée des électrons qui conduit à l'augmentation de la conductivité électrique du graphène. Le graphène est un matériau révolutionnaire par ses propriétés électriques qui font de lui un candidat idéal pour beaucoup d'applications en électronique et autres domaines [14].

La figure 1-4 montre la maille élémentaire du graphène et la structure de bandes à trois dimensions où on montre les points de Dirac équivalents.

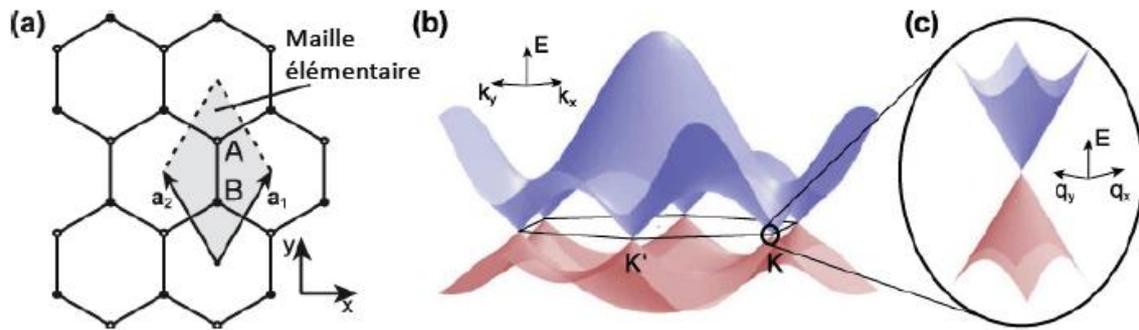


Figure 1-4 : Représentation de la structure cristallographique et de la structure de bandes où les cônes se rencontrent au point de Dirac [15] .

3.3. Propriétés physiques et chimiques du graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel où les atomes dans le plan sont liés par des liaisons covalentes avec les orbitales hybridés sp^2 . La structure cristallographique et le type de liaisons dans le plan lui offrent une très grande résistance mécanique. Cette propriété pourra être utilisée dans la fabrication des panneaux photovoltaïques en utilisant un système avec plusieurs couches de graphène. Concernant les propriétés chimiques, la préparation du graphène en solution avec l'utilisation d'un composé hydrophile permettra la production du graphène en milieu aqueux, ainsi que la fabrication de films de graphène possédant une surface hydrophile [6].

3.4. Propriétés électriques

La structure de bandes spéciales du graphène avec un gap fermé au point de Dirac est à l'origine des propriétés électriques avec une conductivité élevée qui dépasse même celle du cuivre et du silicium. En effet, le point de Dirac est situé à l'intersection du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction, avec un gap direct fermé. Le matériau joue le rôle d'un conducteur, mais sans qu'il y ait chevauchement des bandes. Cette propriété conduit à une masse effective nulle qui facilite le déplacement des électrons. En effet, la distance moyenne parcourue par un électron sans subir de choc peut atteindre le micromètre et la mobilité des électrons peut parfois atteindre la valeur de $\mu=200\ 000\text{ cm}^2/\text{v.s.}$. Le mode de transport est utilisé dans les appareils électroniques avec des conducteurs en graphène tels que des transistors et de plus, la vitesse de fonctionnement est bien supérieure à celle des transistors semi-conducteurs sans perdre de l'énergie sous forme de chaleur. Le gap fermé du graphène présente un avantage concernant la conductivité, par contre, il est faible par rapport au gap fermé qui n'est pas pratique que par la conception de jonctions en électronique. Pour

ouvrir le gap et garder une grande partie des propriétés du graphène, il existe plusieurs méthodes. Parmi les méthodes utilisées, on trouve, l'application d'un champ électrique extérieur, superposer plusieurs plans de graphène et réduire la dimension du graphène, pour avoir des systèmes à une dimension, comme les nanotubes et les nanorubans où la nature du matériau dépend souvent de la taille du système.

4. Nanorubans de carbone

Les nanorubans sont des systèmes à une dimension avec une largeur finie et une longueur infinie selon un vecteur de translation qui dépend du type du nanoruban et aussi de la taille de la maille conventionnelle [16, 5].

Les nanorubans de carbone sont découpés du graphène et selon l'orientation, il existe plusieurs types de nanorubans. On définit dans ce travail les deux principaux types de nanorubans à savoir le type armchair et le type zigzag représentés sur la figure 1-5.

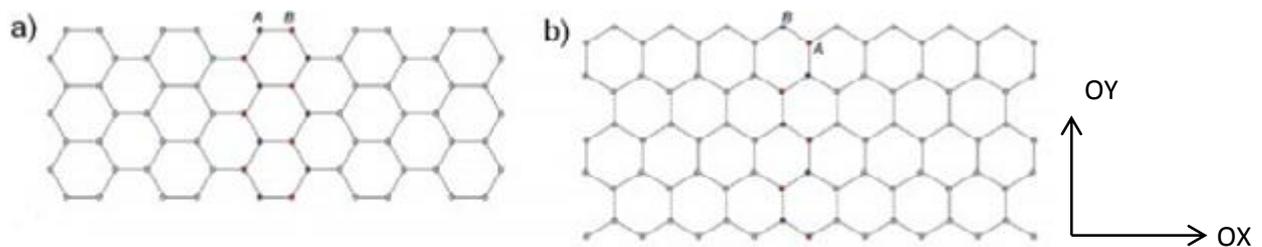


Figure 1-5 : (a) Structure cristallographique d'un ruban de type "Armchair". (b) Structure cristallographique d'un ruban de type zigzag. Les atomes non équivalents de la maille élémentaire sont référencés A et B [17].

La flèche horizontale représentée sur la figure 1-5 désigne, la direction de translation de la maille élémentaire. La figure 1-5 (a) représente un ruban de type armchair et la structure placée à droite un nanoruban de type zigzag. On voit bien sur les deux structures la différence des bords des deux rubans.

4.1. Nanorubans de type Armchair

Dans cette partie nous discutons de la structure de bande des nano rubans de type « Armchair ». La maille conventionnelle est translatée vers l'axe des x avec un vecteur

qui dépend du nombre d'atomes. Le ruban est infini selon ox et possède une largeur finie selon l'axe oy , comme le montre la figure 1-6.

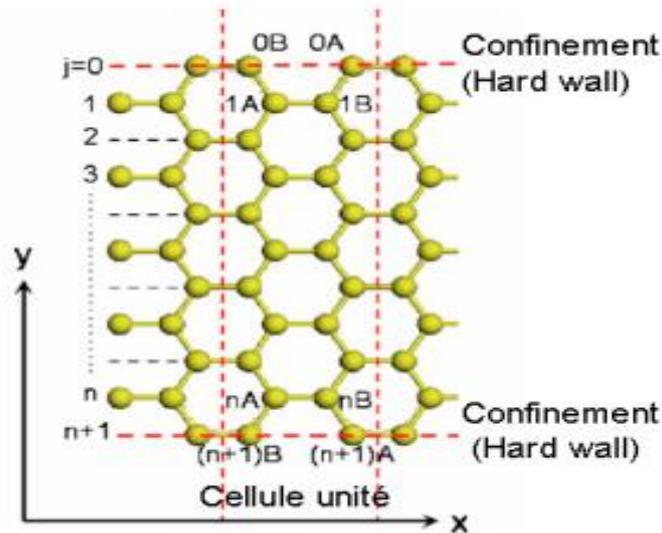


Figure 1-6 : Structure d'un ruban « Armchair », avec les deux sous-réseaux A et B. La largeur du ruban est N . Toutes les cellules unités contiennent N atomes de type A et B. Les limites du potentiel carré sont imposées à l'indice $j=0, n+1$. D'après [18].

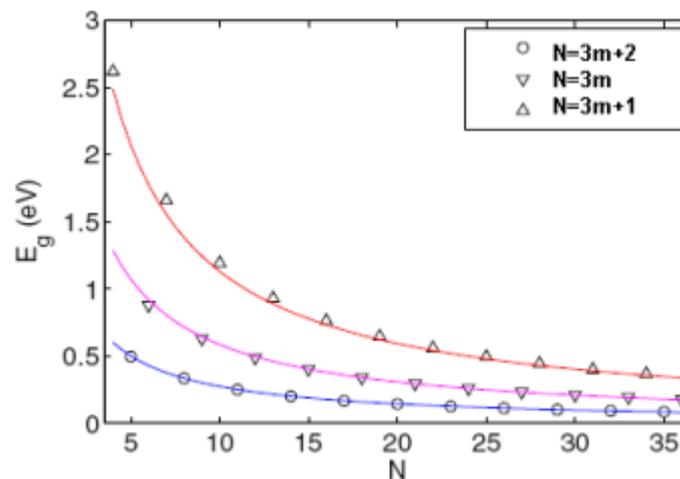


Figure 1-7 : Valeur du gap pour un nanoruban de graphène en fonction de la largeur. Chaque forme de symbole creux représente un type nanoruban ($3m, 3m+1$ ou $3m+2$). D'après [19].

Sur la figure 1-6, on montre une cellule d'un nanoruban de type armchair après relaxation. On voit que les atomes de bords se rapprochent pour former ce qu'on appelle « un mur dur », qui résulte du confinement du système (une dimension). Les atomes situés au milieu se comportent comme celles du graphène.

Les nanorubans de type armchair sont semi-conducteurs avec un gap inversement proportionnel à sa largeur. Comme le montre la figure 1-7, l'énergie de gap diminue avec la largeur pour atteindre un gap fermé pour une largeur suffisamment grande pour rejoindre le cas du graphène.

Le nanoruban de type armchair ne possède pas de moment magnétique quel que soit sa largeur [5].

4.2. Nanoruban de type zigzag

La structure cristallographique d'un nanoruban de type zigzag obtenu par translation conventionnelle suivant la direction OY est différente de celle des nanorubans armchair (Figure 1-8).

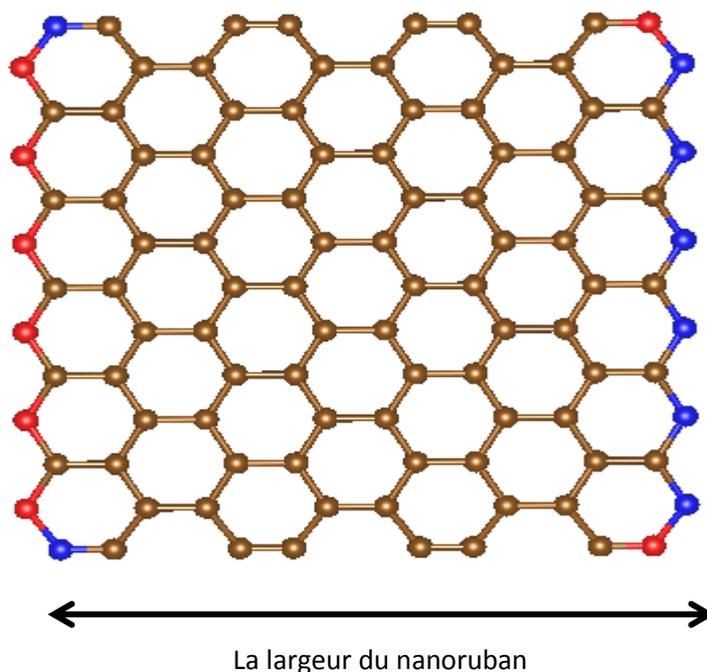


Figure 1-8 : nanoruban de type zigzag

Sur la figure est représenté, un nanoruban de type zigzag. La flèche verticale indique la direction de translation de la cellule conventionnelle. Les nanorubans de carbone de type zigzag ont un comportement métallique quel que soit la largeur pour tendre vers le comportement du graphène à très grande largeur avec un gap fermé. Le moment magnétique du nanoruban de type zigzag n'est pas nul et sa valeur dépend de la configuration des bords [13]. Dans le cadre du magnétisme non colinéaire, un couplage antiferromagnétique est observé en allant des bords vers le centre du nanoruban avec une diminution de sa valeur.

4.3. Choix du nanoruban de type armchair

Le choix des nanorubans de type armchair dans ce travail est motivé par plusieurs raisons. La première raison est le fait que ce matériau est semi-conducteur et ses propriétés électroniques dépendent directement de sa taille (énergie de gap) et ses propriétés magnétiques dépendent de la configuration géométrique des bords. La deuxième raison est le fait que les propriétés électroniques et les propriétés de transport dépendent fortement de la géométrie du nanoruban. A cet effet, une petite perturbation par une molécule adsorbée sur l'atome de fer engendrera un changement important dans la structure de bande et aussi dans la résistivité du matériau [20].

5. Détection des molécules CO, CO₂ et NO

Les techniques de détection des gaz nocifs ont un intérêt vital pour la sécurité des individus. En effet, en détectant ces gaz rapidement, cela peut éviter des dégâts humains et matériels et peut sauver des vies. Les anciennes méthodes de détection sont archaïques et très coûteuses en argent, par contre la détection par adsorption sur les plans de nanorubans s'avère efficace et plus pratique. Ajouté à cela, son coût de fabrication qui est très faible comparé aux autres techniques plus polluantes. Il a été montré que le graphène est utilisé comme un matériau très sensible aux molécules adsorbées sur sa surface [21, 22] où il a été montré que le transfert de charge entre la molécule et le substrat conduit à un changement visible dans la structure électronique et aussi dans la résistivité du matériau, ce qui fait de lui un excellent détecteur de molécules telles que H₂O, CO, CO₂ et autres molécules. Le principe est basé sur le changement dans les propriétés électroniques, magnétiques ou bien un changement dans les propriétés de transport.

6. Adsorption de molécules sur un nanoruban de carbone dopé avec le fer

Il a été montré que le fait de déposer les molécules de gaz (CO, CO₂, ..etc) sur un nanoruban de carbone dopé avec le fer augmente la stabilité du système à travers la diminution de la longueur de liaison Fe-molécule [1]. Pour confirmer ce résultat, nous allons étudier les deux cas : adsorption des molécules sur le nanoruban sans dopage avec le fer et avec dopage, puis on va comparer les résultats des énergies de cohésion par atome des deux systèmes.

Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons fait une étude sur quelques travaux qui sont liés au notre, en se basant sur les propriétés des systèmes à base de graphène et les systèmes à une dimension, les

Chapitre 1: Etude bibliographique et aperçu sur les structures à base de graphène

nanoruban des type armchair et zigzag. Nous avons décrit l'objectif principal du travail qui est l'étude de l'effet de quelques molécules de gaz sur un substrat constitué de nanoruban de type armchair. Cette étude nous a permis de faire la lumière sur l'adsorption de certaines molécules sur les nanorubans de carbone dopés avec les atomes de fer. En se basant sur les travaux déjà réalisés, on peut conclure que cette étude est d'actualité.

En matière condensée, les modèles servant au traitement des problèmes atomiques, moléculaires et des solides sont développés pour permettre un calcul avec un nombre réduit d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions. Les propriétés physiques des matériaux sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que représentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, la résolution des problèmes dit à « N corps » a recours à des approximations non seulement pour simplifier les calculs mais aussi pour une bonne approche plus réaliste des systèmes physiques. L'objectif principal recherché en physique du solide consiste à traiter un système composé de n électrons et N noyaux. Dans le cas d'un solide, cela nécessiterait la résolution simultanée d'un grand nombre d'équations différentielles. La méthode de la DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) a connu une révolution à cause du développement du formalisme théorique de calcul avec des approximations de plus en plus précises et des moyens de calcul puissants pouvant aller à plusieurs milliards d'opérations par seconde, ajouté à cela l'avancée remarquable des techniques expérimentales de pointe qui permettent l'exploration de la matière à l'échelle de l'électron.

Dans ce chapitre, nous allons aborder dans la première partie, l'enchaînement chronologique des différentes approches visant à réduire la complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger en introduisant des approximations justifiées physiquement. La deuxième partie consiste à présenter le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de densité et la méthode des pseudopotentiels. La dernière partie sera consacrée au code siesta utilisé dans nos calculs.

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité et code de calcul siesta

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter le formalisme théorique de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [23, 24] sur laquelle est basé notre approche de résolution de l'équation de Schrödinger, pour un système composé de N atomes et n électrons. Au début, nous allons expliquer les approches qui précèdent la DFT afin de comprendre son importance. En effet, depuis l'apparition des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, l'utilisation de la DFT a augmenté d'une manière exponentielle et cela grâce à une statistique faite en 2005 par S. Redner [25]. Cette augmentation croissante est justifiée par son succès dans la description de beaucoup de systèmes avec une bonne corrélation avec l'expérimentale. Une partie de ce chapitre sera consacrée à la méthode des pseudopotentiels largement utilisée par plusieurs codes pour simplifier les calculs et du coup réduire le temps de simulation. La méthode de la DFT est implémentée dans le code siesta [26, 27, 28] que nous allons décrire à la fin du chapitre.

2. Equation de Schrödinger

L'étude des systèmes comportant des particules microscopiques doit passer par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps donnée par l'équation (équation 2-1)

$$H\Psi = E\Psi \quad \dots (2-1)$$

H : est le Hamiltonien du système, il contient les énergies cinétique et les énergies potentielles sous formes d'opérateurs.

Ψ représente la fonction d'onde

Le Hamiltonien s'écrit en unités atomiques donné par l'équation (2-2).

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{M_i}}_{T_N} - \underbrace{\sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_l}{R_{li}}}_{V_{e,N}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{e,e}} + \underbrace{\sum_{l=1}^{N-1} \sum_{j=l+1}^N \frac{Z_l Z_j}{R_{lj}}}_{V_{N,N}} \dots \dots (2-2)$$

T_e : Energie cinétique des électrons.

T_N : Energie cinétique des noyaux.

$V_{e,N}$: Energie d'attraction des électrons par les noyaux.

$V_{N,N}$: Energie de répulsion entre les noyaux.

Avec :

M_I : La masse de noyaux.

Z : Le nombre atomique.

∇ : L'opérateur de Laplace.

Avant d'entamer la description des différentes approximations, on tient à préciser que la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système d'atomes, n'est possible analytiquement, que pour l'atome d'hydrogène composé d'un noyau et d'un électron. Pour les systèmes comportant plus d'un électron, la résolution analytique est impossible.

Dans notre étude, les systèmes sont composés d'un grand nombre d'atomes avec différentes interactions. La résolution s'avère impossible et cela est dû d'une part au nombre important d'équations et aussi à la présence de plusieurs termes non linéaires qui rend la résolution impossible, même numériquement. Pour remédier à ce problème, un certain nombre d'approximation est nécessaire.

2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation a pour objectif d'éliminer dans l'équation (2-2), l'énergie cinétique des noyaux et de considérer leur énergie potentielle comme constante. Cette approche est justifiée par le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse du proton est 1800 fois celle de l'électron). La vitesse de vibration des noyaux peut être négligée devant celles des électrons et les noyaux peuvent être considérés comme immobiles et l'énergie potentielle associée aux noyaux est de ce fait constante, à cause de l'invariance de la distance interatomique. Tenant compte de cette approximation électrostatique l'hamiltonien d'un système de particules s'écrit (équation 2-3)

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{en} \quad (2-3)$$

Le problème se réduit à un problème purement électronique (équation 2-4)

$$H^s = H^e = \sum_i h_i + U_{ee} \quad (\text{equation 2-4})$$

h_i : Le Hamiltonien monoélectronique.

Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut étudier le mouvement des électrons en considérant la structure des noyaux fixe.

Cette approximation est le premier pas vers la résolution de l'équation (2-1), mais elle reste insuffisante.

2.2. Approximation de Hartree

Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde est écrite sous forme de produit de fonctions monoélectroniques de la forme (2-5)

$$\psi(r) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (2-5)$$

L'équation de Schrödinger comporte trois termes : l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentielle noyau-noyau (qui est constante) et le troisième terme, celui de l'interaction électron-électron qui s'appelle le terme de « Hartree », V_H . Dans les calculs, le terme de Hartree comporte des intégrales à deux centres difficiles à calculer. Pour résoudre ce problème, Hartree propose une méthode qui utilise le processus d'auto-cohérence ayant comme variable la densité qui est calculée à son tour par la somme des carrés des fonctions d'onde monoélectroniques donnée par la relation (2-6) [31].

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) * \psi_i(r) \quad (2-6)$$

A partir de la densité électronique, Hartree obtient le potentiel V_H par la relation de poisson(2-7).

$$\Delta V_H(r) = -\rho(r) / \epsilon_o \quad (2-7)$$

Le processus commence par un jeu de fonctions monoélectroniques arbitraires. A chaque fois que le potentiel est obtenu, l'équation de Schrödinger (2-8) ci-dessous est résolue pour obtenir de nouvelles fonctions électroniques qui seront utilisées à leur tour pour calculer V_H et ainsi de suite. Le calcul s'arrête lorsque la valeur absolue de la différence des densités de charge d'entrée et de sortie est inférieure à une valeur utilisée comme critère de convergence.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_N + V_H^i \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2-8)$$

Cette méthode manque de précision et elle est en contradiction avec le principe d'exclusion de Pauli, qui considère les électrons comme de fermions, et de ce fait la fonction d'onde doit être impérativement antisymétrique par permutation de deux électrons [].

2.3. Approximation de Hartree-Fock

Dans l'approche de Hartree-Fock, et contrairement à l'approximation de Hartree, le principe de Pauli est respecté à travers une fonction d'onde globale qui s'écrit sous forme d'un déterminant de Slater donné par l'équation (2-9). Cette fonction d'onde est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. En effet, cette fonction change de signe en permutant deux termes du déterminant.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi(2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_1(n) \\ & & & & & \vdots \\ & & & & & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2-9)$$

Dans la résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique, un terme non local est ajouté, appelé, terme d'échange et l'équation de Schrödinger à résoudre est donnée par l'équation (2-10)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_i \right] \psi_i(r) + V_{ex} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2-10)$$

$V_{ex} \psi_i(r)$: Est le terme non-local d'échange ajouté donné par l'équation (2-11) :

$$V_{ex} \psi_i(r) = \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r) \psi_i^*(r')}{|r - r'|} \psi_j(r) \quad (2-11)$$

Le système d'équations (2-10) est résolu de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend de la fonction d'onde.

L'approche de Hartree-Fock reste toujours insuffisante à cause de l'absence de la description d'un autre terme d'origine quantique qui est le terme de corrélation de Colomb, par conséquent, l'énergie obtenue par cette approche est toujours au-dessus de l'énergie exacte.

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

Le but de la théorie fonctionnelle de la densité est de décrire le système en utilisant la densité $\rho(r)$ comme une variable fondamentale. Le problème de n électrons est étudié dans l'espace $\rho(r)$ avec une dimension de 3 au lieu de $3n$. L'idée d'utiliser la densité électronique comme variable fut étudiée pour la première fois en 1927 par Liewellyn Thomas [29] et Enrico Fermi [30] qui traite un gaz d'électrons homogène. La DFT a véritablement commencé avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre

l'énergie de l'état fondamental et sa densité. Elle est basée sur deux les théorèmes suivants [31]:

3.1. Théorème 1

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donné ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire (équation 2-12)

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (2-12)$$

$$E V_{\text{ext}}(r) = E(p)$$

3.2. Théorème 2

Pour tout potentiel externe V_{ext} , il existe une fonctionnelle universelle $E[p]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité de particules $\rho(r)$. La valeur qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental. La densité qui lui est associée est la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental selon l'équation (2-13)

$$E(\rho_0(r)) = E_{\min}(\rho(r)) \quad (2-13)$$

4. Equation de Kohn-Sham:

Les équations de Kohn et Sham sont basées sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le principe est de remplacer un système à N électrons en interaction par un système fictif de particules sans interactions évoluant dans un potentiel extérieur effectif V_{ext} . La densité de charge électronique s'exprime en fonction des fonctions d'ondes comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2-14)$$

La densité du système sans interaction est aussi celle de Hohenberg-Kohn :

$$\rho_{\text{SI}}(r) = \rho_{\text{H-K}}(r)$$

L'équation de Schrödinger est réécrite selon les équations (2-15 et 2-16)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2mc} \nabla_i^2 + V(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (2-15)$$

Avec

$$V(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{xc}}(r) + V_{\text{H}}(r) \quad (2-16)$$

Où $V(r)$ est le potentiel effectif V . V_{ext} , décrit l'interaction coulombienne électrons-noyaux et noyaux-noyaux, V_{XC} représente l'effet de l'échange et de corrélation et V_{H} est le potentiel de Hartree (interactions coulombiennes classiques entre les électrons).

La figure 2-1 suivante, montre le schéma de de détermination de l'état fondamental selon la DFT.

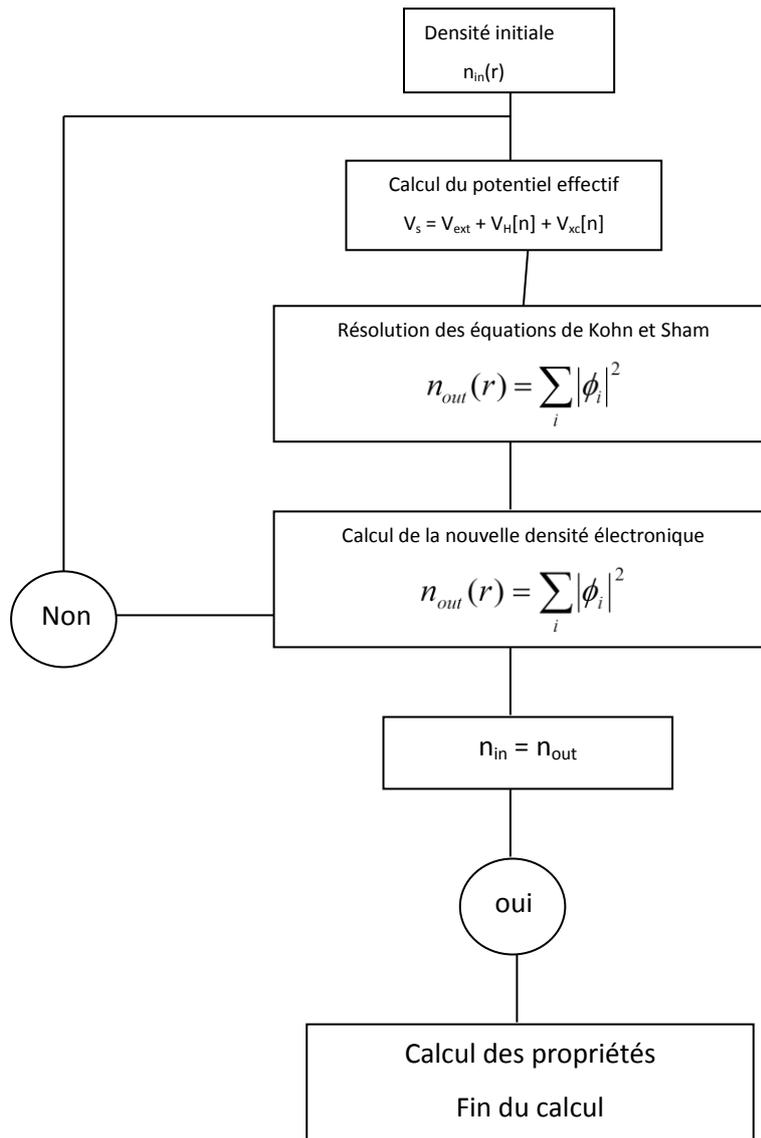


Figure 2-1 Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamental utilisé dans le cadre de la DFT [31].

5. Terme d'échange-corrélation

Le terme d'échange-corrélation est d'origine quantique et aucune équation ne le décrit d'une manière précise. Ce terme se calcule indépendamment des autres termes. Il existe plusieurs approximations qui calculent le terme d'échange-corrélation selon la densité du système.

6.Approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation est basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons où l'on considère que la densité électronique est localement uniforme et varie très lentement. Dans ce cas, l'énergie d'échange corrélation est donnée par la relation (2-17)

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2 - 17)$$

E_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation pour un électron d'un gaz homogène.

La LDA décrit seulement l'état fondamental et non les états excités. Pour des systèmes à forte corrélation, la LDA ne permet pas de décrire avec exactitude les propriétés physiques du système.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs sont disponibles via les calculs de Monté-Carlo quantiques établies par Ceperley et Alder [32, 33] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Parmi les paramétrisations qui existent, on cite : celle de Hedin-Lundqvist, de Perdew-Zugner [34] ou de Volko-Wilkes-Nusair [35].

7.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La GGA décrit l'énergie en fonction de la densité locale électronique $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla(r)$. Cette approximation est utilisée dans le cas des systèmes inhomogènes de la densité varie d'une manière significative dans l'espace (équation 2-18).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f([\rho(r)], \nabla\rho(r)) dr^3 \quad (2-18)$$

f est une fonction de la densité locale et de son gradient.

Cette fonction est paramétrée par la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof [36, 37].

8. Relaxation de la structure

La simulation débute par une structure géométrique initiale qui définit les positions des atomes du système en coordonnées cartésiennes. Les coordonnées sont injectées dans les équations de Kohn-scham et après convergence de la densité électronique, les grandeurs physiques calculées sont injectées dans un autre programme qui cherche les nouvelles positions correspondant au minimum d'énergie du système. Les nouvelles positions à leur tour sont introduites dans le calcul et ainsi de suite. Il existe plusieurs méthodes de minimisation de l'énergie du système, à savoir, le principe variationnel, la méthode du gradient conjugué et les méthodes associées à la dynamique moléculaire quantique [38].

9. La méthode du gradient conjugué

Cette méthode consiste à rechercher le minimum de l'énergie d'une fonction. Le principe consiste à suivre le chemin de plus grande pente, pour rejoindre le minimum. Après convergence, on aura de nouvelles positions. Le programme s'arrête lorsque la force s'annule. Dans la réalité, la convergence aura lieu uniquement lorsque la force est inférieure à une valeur qu'on prend comme le critère de convergence.

Cette méthode peut ne tomber sur le minimum global est converger dans un minimum local, comme le montre la figure 2-2. Selon l'objectif recherché, si on veut avoir le minimum global, il faut lancer plusieurs géométries initiales afin de s'assurer de l'obtention du minimum global. Dans notre travail, l'objectif n'est pas de trouver le minimum global, mais d'étudier uniquement la relation qui existe entre la géométrie et les propriétés électroniques et magnétiques. C'est pour cette raison que nous avons opté pour cette méthode qui moins couteuse en temps de calcul [39].

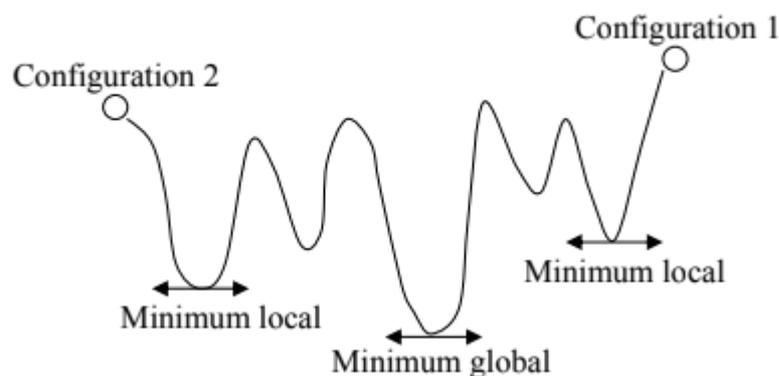


Figure 2-2 : Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie.

10. La méthode des pseudopotentiels

10.1. Définition

La méthode des pseudopotentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le nombre d'électrons qui rentrent dans les calculs aux électrons de valence. Les électrons de cœur sont considérés avec le noyau créer un potentiel fictif qui va jouer le rôle du pseudopotentiel. Ce dernier est créé à partir de la configuration atomique, c'est-à-dire, pour chaque espèce atomique, il existe un pseudopotentiel. Cette approximation est introduite d'une part pour simplifier les calculs en diminuant le nombre d'électrons à traiter par la DFT, et d'autres part par le fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisée près du noyau, elle est peu sensible à l'environnement et ne participe pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, les propriétés des matériaux sont déterminées uniquement par la couche de valence.

L'idée de base proposée par Fermi et alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyau par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [31].

10.2. Construction d'un pseudo potentiel:

Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence d'un atome isolé aux mêmes valeurs propres que celles obtenues dans un calcul AE de l'atome isolé. Le calcul est réalisé par la DFT sur tous les électrons de l'atome considéré. Les fonctions d'ondes doivent être les mêmes au delà d'un rayon choisi appelé rayon de coupure r_c .

11..Aperçu sur le code de calcul siesta:

Après avoir expliqué brièvement la théorie de la fonctionnelle de densité avec toutes les approximations apporté au calcul de l'énergie d'échange-corrélation, nous allons procéder au calcul numérique pour résoudre les équations de Kohn-Sham en utilisant le code siesta. Dans ce code est implémentée la DFT et aussi la méthode de relaxation (approximation gradient conjugué). L'appellation siesta vient de : « **S**panish **I**ntiative for **E**lectronic **S**imulation with **T**housand of **A**tomes », « initiative Espagnole de simulation électronique des systèmes avec mille atome ». C'est un code ab-initio conçu à la fin des années 90, utilisé pour la simulation de beaucoup de propriétés physiques, chimiques, magnétiques...etc de différents systèmes (massif, clusters, couches minces). La base utilisée dans ce code est les orbitales atomiques de valence composant le système. Les fichiers source sont écrits en langage C et en fortran.

Le code siesta utilise des pseudopotentiels à normes conservée qui peuvent être générés grâce à un programme dans le répertoire siesta appelé « atome », qui nécessite la déclaration des caractéristiques du pseudopotentiel à partir de la configuration atomique. Afin de calculer le

potentiel de Hartree et les potentiels d'échange corrélation, il projette les fonctions d'onde électroniques et la densité sur une grille de l'espace réel [40].

11.1. Quelques propriétés calculées par le code « siesta »

- Les densités d'état électroniques.
- Structures de bandes électroniques
- Moments magnétiques
- Moment dipolaire.
- Traitement des phonons
- Relaxation des structures, grâce à des programmes de minimisations d'énergie potentielle implémentés dans siesta [40].

11.2 Exécution du code siesta:

Pour exécuter un calcul avec siesta, on aura besoin de :

1. Le fichier d'entrée avec l'extension «<fdf>» qui contient les informations relatives au système (coordonnées des atomes, paramètres de maille, nombre d'atomes, types d'atome, ..etc).
2. Le pseudo-potentiel sous forme d'un fichier avec une extension de type «<psf>» ou «<vps>». Il contient les informations liées. Pour chaque espèce d'atome, on doit mettre son pseudopotentiel. Exemple : pour un système contenant trois types d'atomes (C, Fe, N), il faut avoir dans le même répertoire, les trois fichiers, C.psf, Fe.psf et N.psf.
3. L'exécutable du programme siesta obtenu après la compilation du code siesta source.

L'exécution de siesta se fait avec la commande suivante :

```
./siesta<fichier.fdf>fichier de sortie
```

A la fin de l'exécution du programme SIESTA, plusieurs fichiers sont créés dans le même répertoire et contiennent des informations diverses. Le fichier de sortie généré contient les résultats du calcul, comme la structure relaxée, le magnétisme, l'énergie totale ...etc. la structure de bandes. Les densités d'état et les densités de charges sont données dans des fichiers indépendants qu'on peut convertir à des fichiers de données grâce à des utilitaires disponibles dans les différentes versions de siesta [40].

12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté, la théorie de la fonctionnelle de densité qui est largement utilisée dans les calculs des solides. Cette théorie comporte plusieurs approximations que nous avons expliquées brièvement afin de permettre au lecteur, de comprendre le principe de la méthode. Nous avons expliqué la méthode des pseudopotentiels utilisée pour réduire le nombre d'électrons à traiter par la DFT et la méthode de relaxation des atomes, celle du gradient conjugué implémentée dans le code siesta. A la fin du chapitre, nous avons donné un aperçu sur le code de calcul siesta, avec lequel on a réalisé ce travail.

Chapitre 3

Résultats et discussions

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons abordé plusieurs parties liées aux procédures de calcul sur des structures à base de graphène avec le code pseudopotentiel « siesta », dans le cadre de l'approximation de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs effectués sur le graphène ont deux objectifs: le premier pour vérifier la validité des paramètres de calcul et la transférabilité des pseudopotentiels. Le deuxième est de comparer ses propriétés avec les propriétés des autres systèmes à savoir, les nanorubans de type armchair adsorbés par les molécules CO et CO₂ et NO. La simulation est réalisée, en utilisant l'approche ab-initio « siesta », dans le cadre de la DFT. Dans notre travail, nous avons étudié les structures géométriques d'un nanoruban de type armchair et zigzag. L'objectif étant d'analyser les résultats obtenus et de faire une comparaison avec les cas, avec et sans adsorption.

La position d'adsorption optimale et l'orientation des molécules adsorbées sur la surface du nanoruban de graphène sont déterminées et les énergies d'adsorption sont calculées. Le dopage avec l'atome de fer augmente la stabilité à travers le transfert de charge entre les molécules et la surface du graphène. Le magnétisme est discuté en fonction des molécules déposées et de la géométrie (longueurs des liaisons).

2. Optimisation des paramètres de calculs siesta

Les paramètres de calcul doivent être bien choisis pour, d'une part, avoir une bonne précision et d'autre part gagner en termes de temps de calcul. Pour cela, nous avons réalisé une série de calculs dans lesquels, on varie le paramètre en question et près convergence du calcul, on calcule une grandeur physique du système, par exemple l'énergie. On trace par la suite, l'énergie en fonction des valeurs du paramètre. On constate qu'après une certaine valeur du paramètre, l'énergie se stabilise suivant une ligne horizontale avec de faibles fluctuations. La valeur du paramètre est choisie au début de cette limite comme le montre les figures, 3-1 et 3-2.

2.1. Optimisation du nombre de point k

Pour optimiser les paramètres de calcul, il est nécessaire de faire une série de calculs dans lesquels on fait varier le paramètre en question et on mesure une grandeur physique donnée

par le calcul (exemple l'énergie). Sur la courbe 3-1, nous avons varié le paramètre qui donne le nombre de points k de 2 à 18 dans chaque direction. D'après la courbe, le paramètre optimisé est de 14.

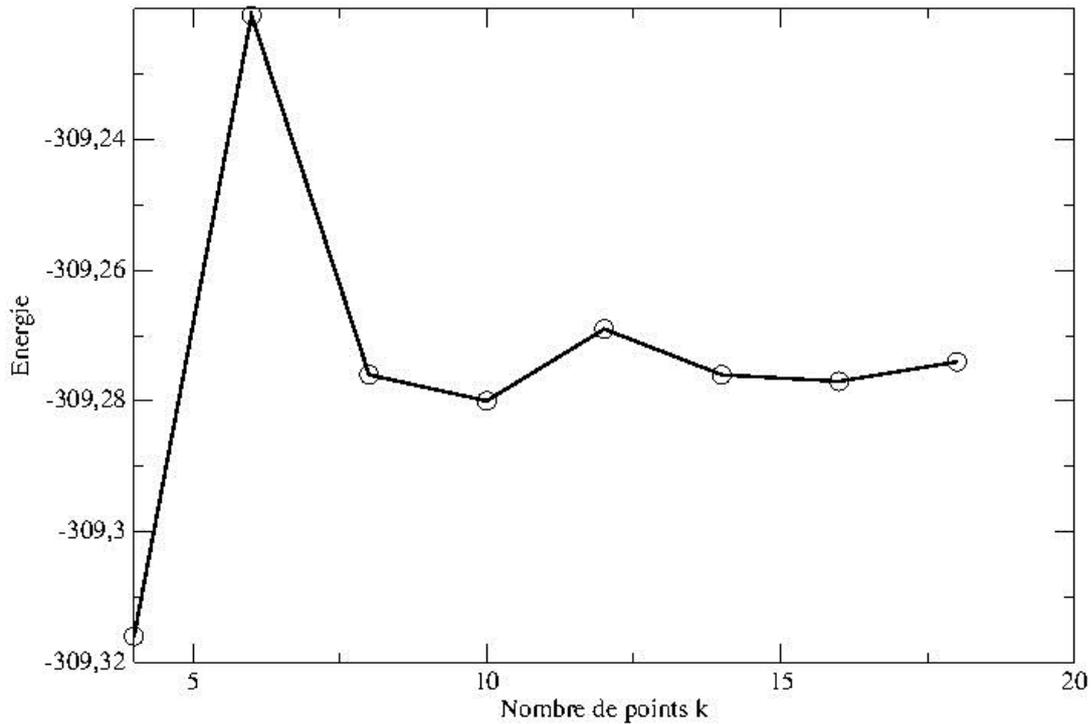


Figure 3-1 : Optimisation du paramètre « nombre de points k », réalisé sur un nanoruban de carbone de 48 atomes de type armchaire

2.2. Optimisation du paramètre « mesh-cutoff »

Le même principe du premier paramètre est suivi pour la détermination du paramètre mesh-cutoff. Selon la courbe 3-2 ci-dessous, l'énergie commence à se stabiliser à partir de la valeur 275Ry du mesh-cutoff.

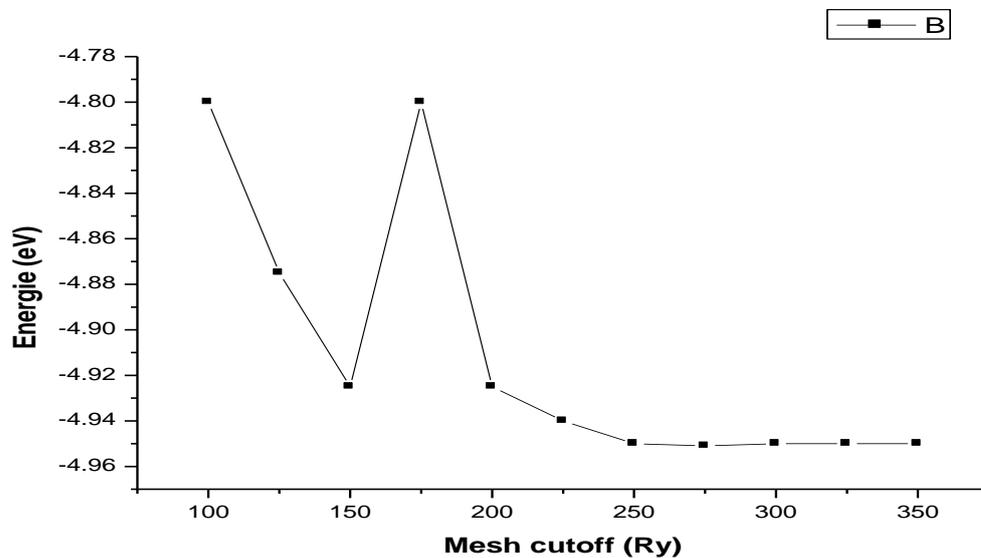


Figure 3-2 : Optimisation du paramètre « mesh-cutoff ». Le calcul est fait pour le graphène avec 12*12 points k.

3. Etude du graphène

3.1. Structure géométrique de graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel composé d'un seul plan atomique, les atomes sont arrangés en nid d'abeilles. C'est une structure hexagonale dans le plan. La maille élémentaire est constituée de deux atomes et deux vecteurs de translation. Dans le fichier d'entrée du code siesta, il faut déclarer les coordonnées des deux atomes et les deux composantes des deux vecteurs de translation comme montré sur la figure 3-3.

Le paramètre de maille avant relaxation est $a=1,42\text{\AA}$

Les coordonnées des atomes :

0,0 0,0 0,0 1

1,42 0,0 0,0 1

Le vecteur de translation par unité de a :

$$3/2 \quad 0,865 \quad 0,0$$

$$3/2 \quad -0,865 \quad 0,0$$

$$0,0 \quad 0,0 \quad 15$$

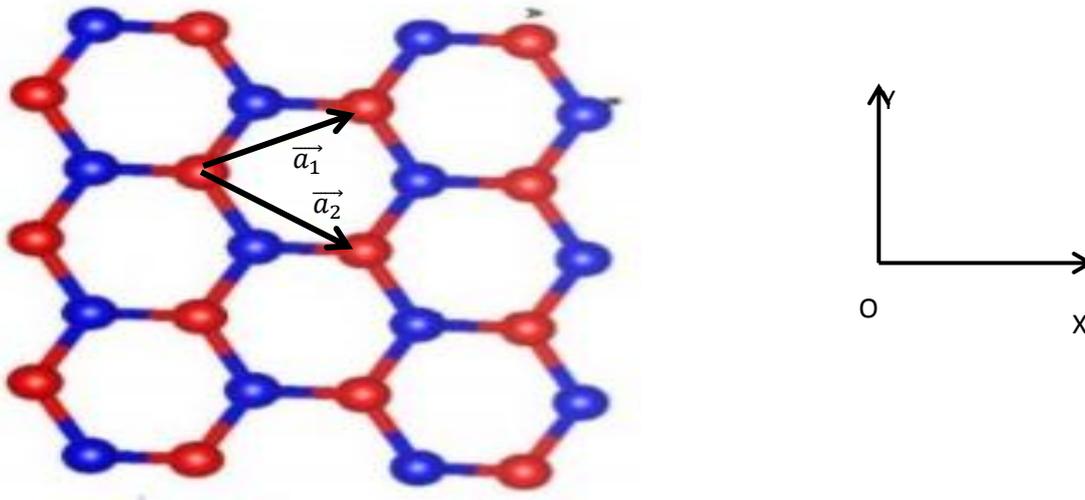


Figure 3-3 : Structure géométrique du graphène.

3.2. Structure des bandes et propriétés magnétiques du graphène

La structure de bande du graphène a été réalisée par le code siesta, elle est donnée sur la figure 3-4. En examinant cette figure, on constate que le niveau de Fermi passe par le haut de la bande de valence et au même temps par le bas de la bande de conduction et le point de contact est appelé, « point de Dirac ». Nous avons représenté deux points équivalents K et K' qui résultent des liaisons π et π^* de la couche p_z qui n'a pas participé à l'hybridation sp^2 . Le paramètre de maille ($a=1,42 \text{ \AA}$) et la structure de bande de la figure 3-4 obtenus par nos calculs sont en bonne corrélation avec les résultats de la référence [41].

Le point de Dirac est celui de l'intersection d'un minimum et d'un maximum d'une fonction, qui conduit à une masse effective nulle et une mobilité importante des électrons qui augmente sa conductivité électrique à cause de l'augmentation de la densité des porteurs.

Le paramètre de maille trouvé par nos calculs est de $1,417\text{\AA}$ avec une structure de graphène parfaitement bidimensionnelle. Ces calculs nous permettent de valider le pseudopotentiel du carbone et de vérifier la validité de la base utilisée ainsi que les autres paramètres.

Le moment magnétique total du graphène est nul ainsi que tous les moments atomiques, cela peut être expliqué par le fort recouvrement des orbitales, à cause des liaisons covalentes entre les atomes de carbone dans le plan.

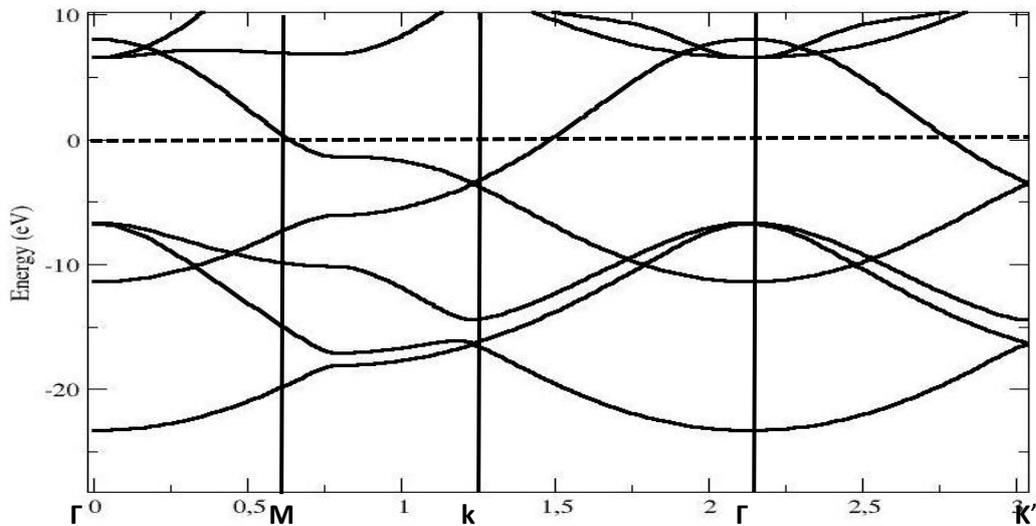


Figure 3-4 : Structure de bandes du graphène.

4. Nanorubans de carbone de type armchair

4.1. Propriétés structurales

La structure géométrique des atomes de carbone est représentée sur la figure 3-5 ci-dessous. La structure initiale du nanoruban est obtenue en coupant un ruban dans le graphène avec un paramètre de maille de $1,417\text{\AA}$. Le nanoruban est infini suivant la direction ox et il a une longueur finie suivant la direction oy . Le calcul est fait en choisissant un vecteur de translation égale à $9*a$ suivant ox . Pour les autres directions (oy et oz), on prend un vecteur de translation élevé ($15*a$) pour éviter l'interaction du système avec son image. C'est un nanoruban composé de 48 atomes de carbone. Après convergence, la structure relaxée est donnée sur la figure 3-5. Au niveau des bords, les longueurs de liaison diminuent, alors que les atomes situés à l'intérieur augmentent légèrement comparés à celles du graphène. Cela peut

être expliqué par le manque de coordinations au niveau des atomes de bords. En effet, pour avoir une structure stable, les atomes situés aux bords se rapprochent afin de compenser le manque de liaisons. On tient à préciser que la longueur moyenne au niveau des bords est $1,37\text{\AA}$, et égale à $1,43\text{\AA}$ au milieu du nanoruban.

4.2. Propriétés électroniques et magnétiques

La structure de bandes est représentée sur la figure 3-5-b. Le système est semi-conducteur avec un gap indirect égal à $0,34\text{ eV}$ qui est en bonne corrélation avec la référence [safer 2018]. Le moment magnétique total est nul et tous les moments atomiques sont nuls.

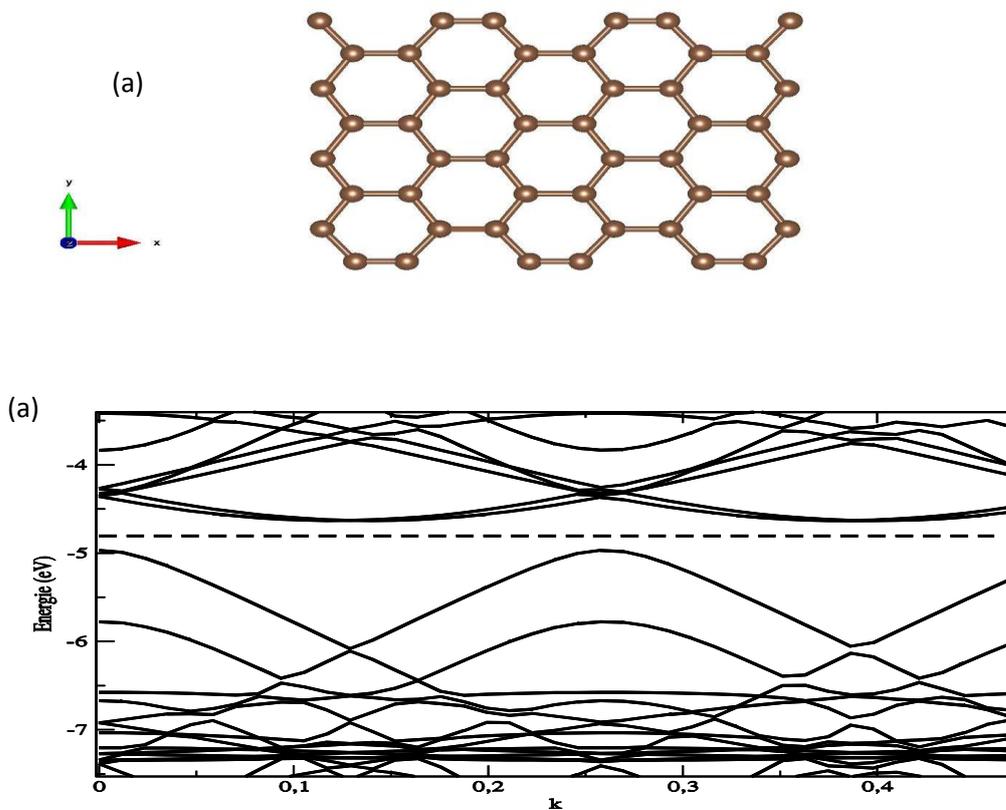


Figure 3-5: Structure géométrique (a) et structure de bandes (b) d'un nanoruban de carbone de type armchair.

5. Etude du nanoruban de type armchair dopé avec l'atome de fer

La structure géométrique est représenté sur la figure 3-6 (a et b) est une vue dans le plan oxy et (b), dans le plan oxz. On voit que la structure relaxée perd son caractère bidimensionnel à

cause de la déformation au niveau du plan (xy) initialement bidimensionnel. On observe une déformation autour de l'atome de fer qui possède une composante suivant l'axe oz. On remarque aussi la perturbation des atomes de carbone qui avoisine l'atome de fer et cette perturbation diminue en s'éloignant de l'atome de fer. Ce phénomène peut être expliqué par la taille de l'atome de fer par rapport au carbone d'une part, et d'autre part, cela est dû au confinement du système comparé au graphène, qui n'offre pas la possibilité d'une relaxation dans la surface à cause du manque d'espace dans le plan, ce qui conduit à l'éjection de l'atome de fer à l'extérieur du plan pour que le système soit stable. Les longueurs de liaisons Fe-C augmentent et les liaisons C-C augmentent aussi au voisinage de l'atome de fer et diminuent progressivement en s'éloignant pour s'approcher de la valeur du nanoruban de carbone de type armchair non dopé [7].

5.1. Propriétés électroniques :

La structure de bande est représentée sur la figure 3-6(c). Le nanoruban possède un comportement semi-conducteur avec une énergie de gap supérieur à celle calculée dans le cas du nanoruban pure. Cette augmentation peut être expliquée par la présence de l'atome de fer qui a un effet sur les orbitales électroniques d'une part à cause de la couche 3d et d'autre part, la modification de la structure géométrique qui va avoir bien sûr un effet sur la structure de bandes.

5.2. Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique total du système est nul, et les moments atomiques sont nuls au niveau de tous les atomes y compris l'atome de fer. C'est la configuration non magnétique où il y a un transfert de charge de telle sorte à avoir une égalité parfaite des populations des deux directions de spin.

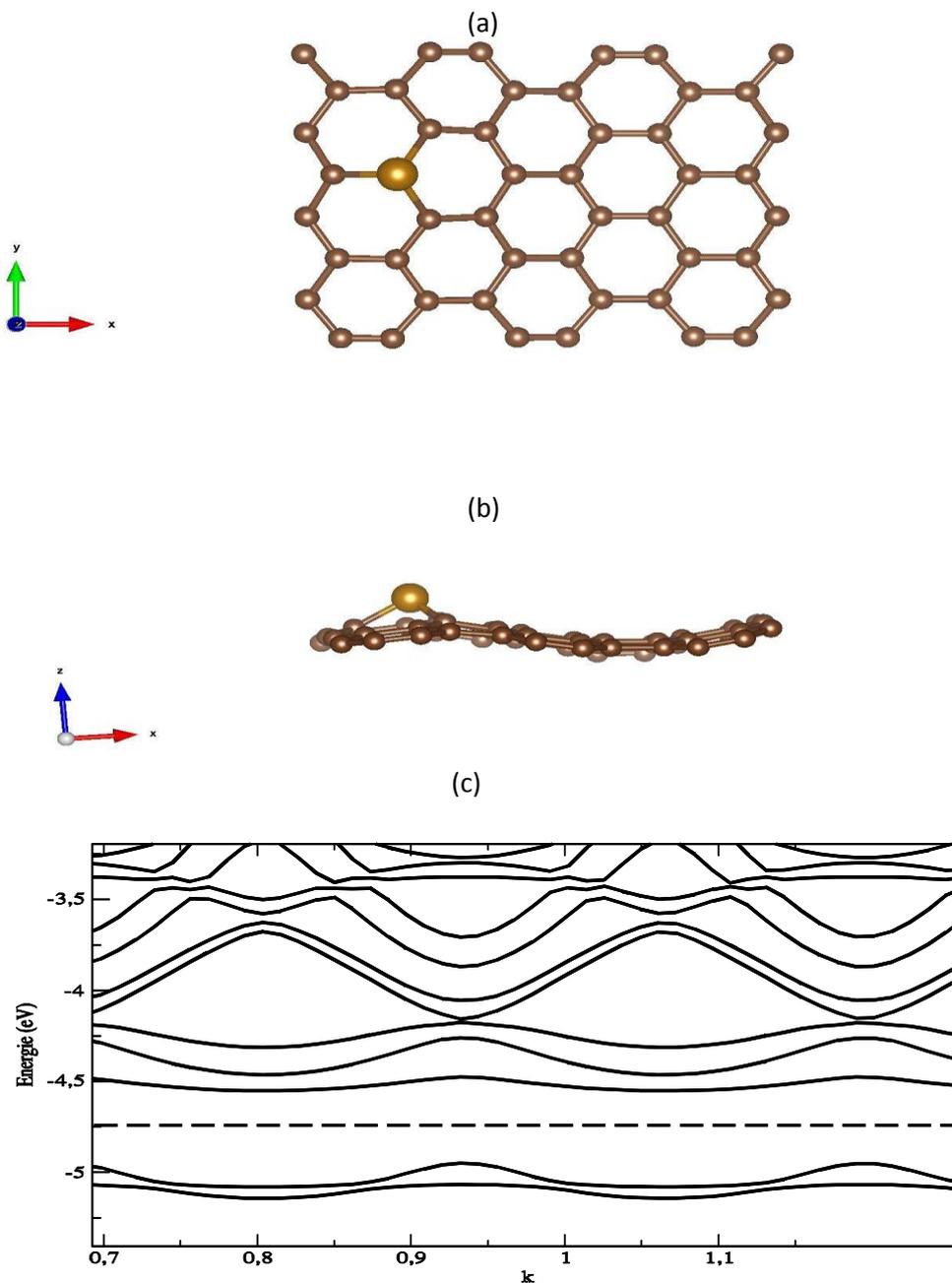


Figure 3-6 : Propriétés structurales et électroniques d'un naniruban de carbone de type armchair dopé avec l'atome de fer

6. Adsorption de la molécule CO sur un nanoruban de carbone de type armchair

6.1. Propriétés structurales

Le système est constitué d'une molécule CO déposée sur un nanoruban de carbone pur de type armchair. Initialement la longueur de liaison de la molécule CO est de $1,16 \text{ \AA}$. Après

convergence du calcul, nous avons représenté la structure géométrique relaxée et la structure de bandes sur la figure 3-7.

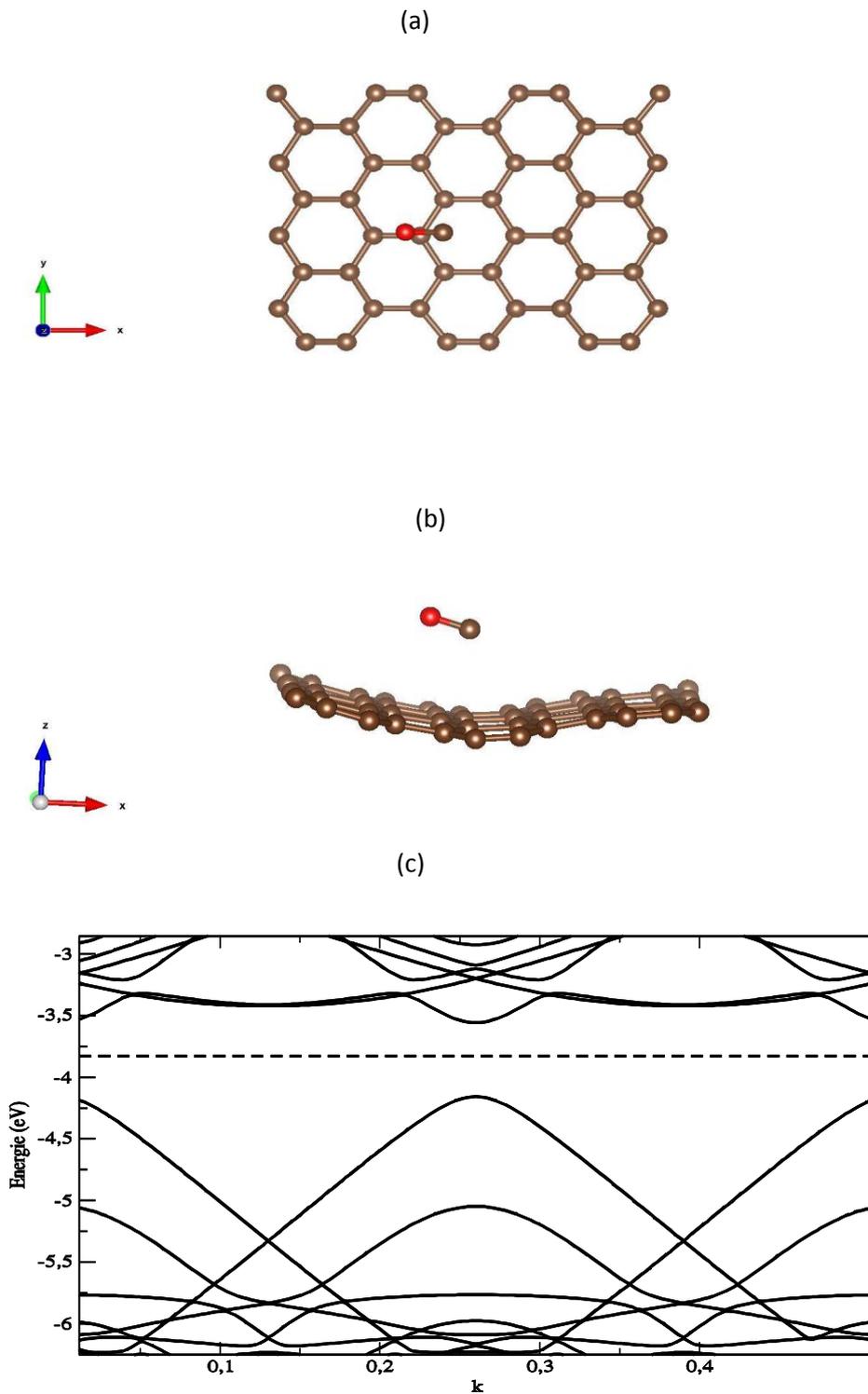


Figure 3-7 : Adsorption de la molécule CO sur un nanoruban de carbone de type armchair.

Le plan du nnaoruban est courbé au voisinage de la molécule CO avec une distance de 3,18 Å et la longueur de liaison de la molécule CO a légèrement augmenté et égale 1,17 Å.

L'énergie de cohésion du système est de 337,57 eV et la moyenne par atome est de 6,75eV.

6.2.Propriétés électroniques

La structure de bande est représentée sur la figure 3-7-c. Le système se comporte comme un semi-conducteur avec un gap direct et une énergie de gap de 0,6 eV. Cette différence est nettement supérieure à celle obtenue dans le cas du nanoruban de carbone sans dopage.

7.Adsorption de la molécule CO sur un nanoruban de type armchaire dopé avec un atome Fe

7.1.Propriétés structurelles

Les résultats sont reportés sur la figure 3-8. La structure du substrat du nanoruban est légèrement déformée dans le sens de l'atome de fer qui se trouve au dessus du plan du nanoruban. La molécule CO est liée à l'atome de fer avec une liaison Fe-C de longueur 1,87 Å qui est inférieure à la distance calculée dans le cas du nanoruban pur. On note que la longueur de liaison de la molécule CO est de 0,16 Å, plus longue que celle de la molécule CO isolée. On constate une reconstitution de la surface au niveau des atomes de carbone, où la longueur de liaison moyenne augmente légèrement au voisinage de l'atome de fer et diminue en s'éloignant de celui-ci.

L'énergie de cohésion du système est de 335,46 eV et par atome, elle est égale à 7,1 eV. Ce résultat montre une nette amélioration de la stabilité du système (nanoruban+Fe+CO) par rapport à la valeur obtenue pour un nanoruban pur sur lequel on dépose la molécule CO. Le seul inconvénient du dopage avec le fer est la déformation de la surface du nanoruban. Pour remédier à ce problème, il faut augmenter la largeur du nanoruban en ajoutant des atomes de carbone.

7.2.Propriétés électroniques et magnétiques

La structure de bandes est montrée sur la figure 3-8-c, on voit bien que le système est semi-conducteur avec un gap indirect, où le sommet de la bande de valence correspond à 0,26 de k et le bas de la bande de conduction correspond à la valeur 0,13. la valeur de l'énergie du gap est de 0,4 eV, légèrement inférieur au système sans dopage avec le fer.

Concernant les propriétés magnétiques, le système possède un moment magnétique nul et tous les moments atomiques sont nuls. Cela peut être expliqué par la symétrie de polarisation en spin des orbitales (principalement la couche d) de l'atome de fer [31].

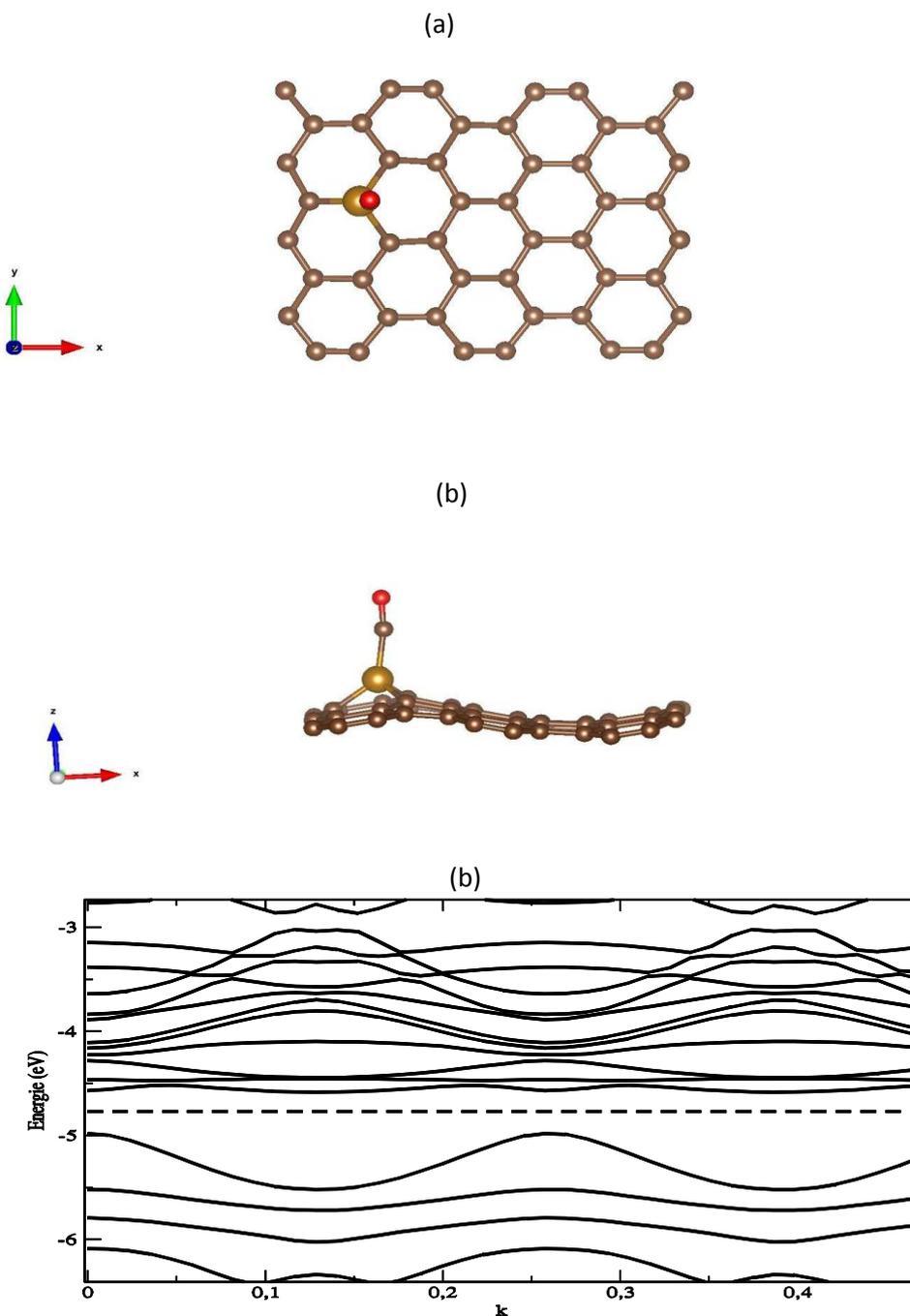


Figure 3-8 : Adsorption de la molécule CO sur un nanoruban de carbone de type armchair dopé avec un atome de fer. Fe est lié à l'atome de carbone.

8. Adsorption de la molécule CO₂ sur le nanoruban dopé avec un atome de fer

8.1. Propriétés structurelles

La structure géométrique du nanoruban est représentée sur la figure 3-9. On remarque une déformation du plan contenant les atomes de carbone et une reconstitution de la surface pour les atomes plus proches de l'atome de fer et la structure est moins perturbée en s'éloignant de l'atome de fer. La molécule de CO₂ est orientée suivant l'axe oz perpendiculaire au plan. La longueur de liaison Fe-CO₂ est de 2,0 Å et la molécule de CO₂ reste linéaire mais non symétrique, c'est-à-dire, la distance C-O qui est proche de l'atome de fer est supérieure à celle qui se trouve libre. Cela est dû à la présence de l'atome fer qui augmente la stabilité de la liaison avec une longueur nettement supérieure à celle de la molécule libre.

8.2. Propriétés électroniques

Sur la structure de bandes représentée dans la troisième sous figure de la figure 3-9, on voit le nanoruban se comporte comme un semi-conducteur avec un gap indirect et l'énergie du gap est égale à 0,35 eV qui est inférieure à la valeur obtenue pour le nanoruban de carbone dopé avec un atome de fer, (sa valeur est de 0,4 eV sans la molécule).

8.3. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique total est nul ainsi que tous les moments atomiques malgré la présence de l'atome de fer. Ce résultat peut être expliqué par le transfert de charge qui se produit entre l'orbitale 3d du fer et de l'orbital 2p du carbone de telle sorte à changer la polarisation des électrons au voisinage du niveau de Fermi. En effet, le résultat de ce transfert de charge conduit à une égalité des populations parallèle est antiparallèle qui donne lieu à un moment magnétique totale nul.

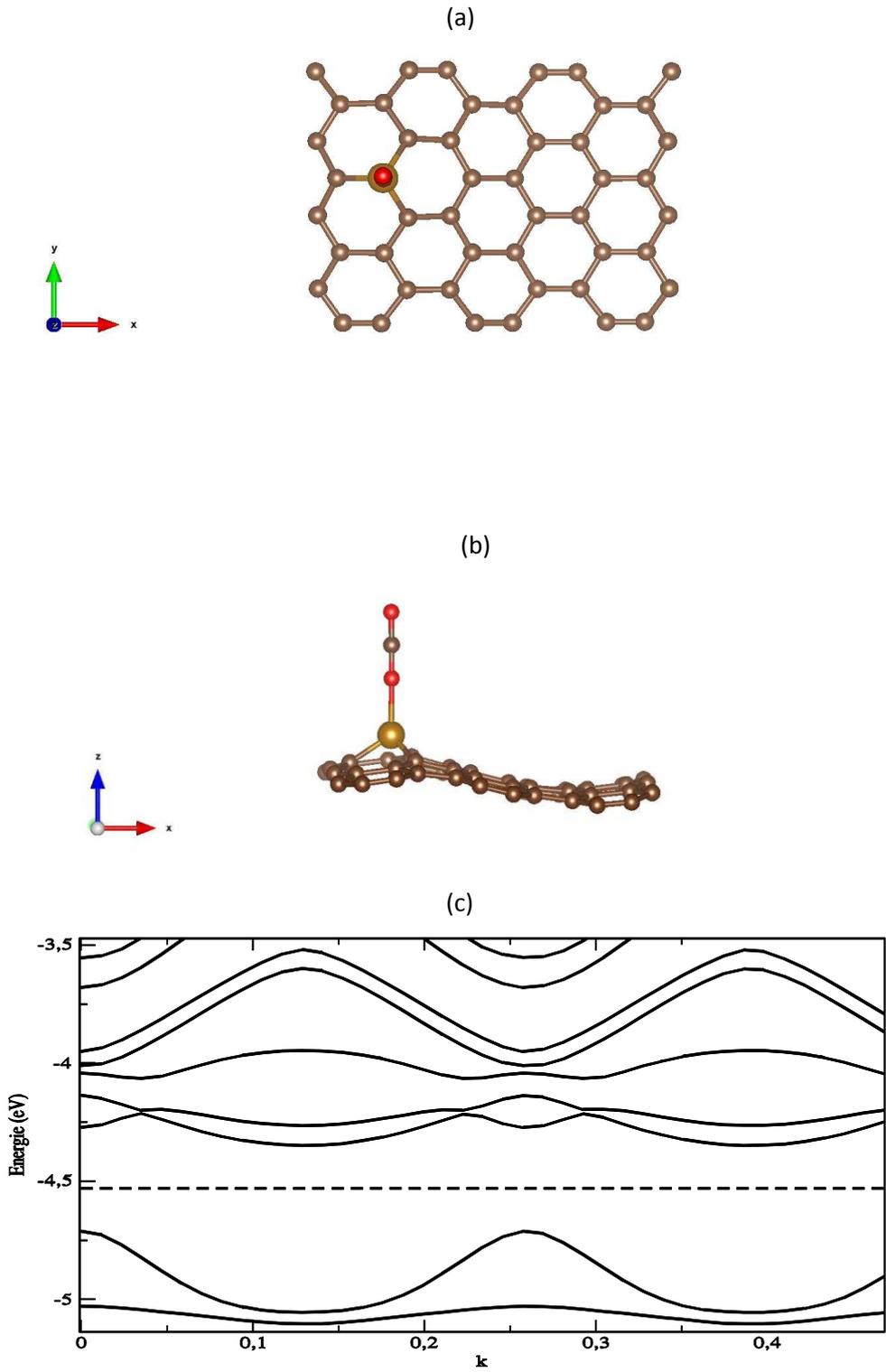


Figure 3-9 : Adsorption de la molécule CO₂ sur un nanoruban de carbone dopé avec un atome de fer. l'atome de fer est lié à l'oxygène

9. Adsorption de la molécule NO sur le nanoruban

9.1. Propriétés structurelles

Concernant la structure géométrique du nanoruban dopé avec l'atome de fer sur lequel on pose la molécule NO, le plan est légèrement déformé comparé aux molécules précédentes avec une réorganisation des atomes de carbone autour de l'atome de fer qui est à l'extérieur du plan. (voir la figure 3-10). On remarque que l'axe de la molécule Fe-N-O est orienté suivant l'axe oz perpendiculaire au plan du nanoruban, alors les molécules CO et CO₂ sont déviées de l'axe oz. La longueur de liaison Fe-N est relativement faible (1,69 Å) et la longueur de liaison N-O a augmenté comparé à celle de la molécule libre. Cela peut être expliqué par la liaison avec l'atome de fer qui améliore la stabilité du système. L'énergie de cohésion du système est de 351,85eV et par atome égale à 7,037eV.

9.2. Propriétés électroniques

Après examen de la figure 3-10, on voit bien que la bande de valence chevauche avec la bande de conduction au niveau de Fermi. Dans ce cas, le nanoruban se comporte comme un métal, alors que dans les autres cas, les nanorubans sont semi-conducteurs. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'atome d'azote est très proche de l'atome de carbone qui peut jouer le rôle d'un donneur d'électrons et les orbitales occupent le gap. Le nanoruban change de comportement électronique avec et sans la molécule NO, il peut être utilisé comme un détecteur de cette molécule et ouvre la voie vers d'autres applications en électronique, [1].

9.3. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique total n'est pas nul, sa valeur est de $0,56\mu_B$. Ce moment magnétique est le résultat des moments atomiques des atomes de fer, d'oxygène et d'azote qui sont relativement faibles. Cela est dû essentiellement à la délocalisation de la charge électronique suite à un fort recouvrement qui résulte des faibles longueurs de liaisons Fe-N. En effet, le magnétisme diminue avec l'augmentation du couplage ferromagnétique qui résulte de la diminution de la distance entre les atomes. En d'autres termes, le moment magnétique est inversement proportionnel à la distance entre les atomes. Si on examine la répartition de charge sur les atomes, on peut conclure que la charge du fer a augmenté par rapport à sa charge atomique de valence et une diminution des charges de valence de l'atome d'azote. Cela est dû au fait que l'électronégativité du fer est supérieure à celle de l'azote. Ce qui

favorise le transfert de charge de l'azote vers le fer. Ce transfert de charge va diminuer la polarisation des électrons de spin parallèles et antiparallèles, qui va conduire à la diminution du moment magnétique.

9.4 Magnétisme non colinéaire

Nous avons lancé un autre calcul dans le cadre du magnétisme non colinéaire, c'est-à-dire que les moments de spin sur chaque site sont donnés comme vecteur à trois composantes. Dans cette partie, on remarque que les spins des atomes d'oxygène et d'azote sont orientés dans la même direction, alors que le moment du fer qui est presque nul est orienté dans le sens opposé.

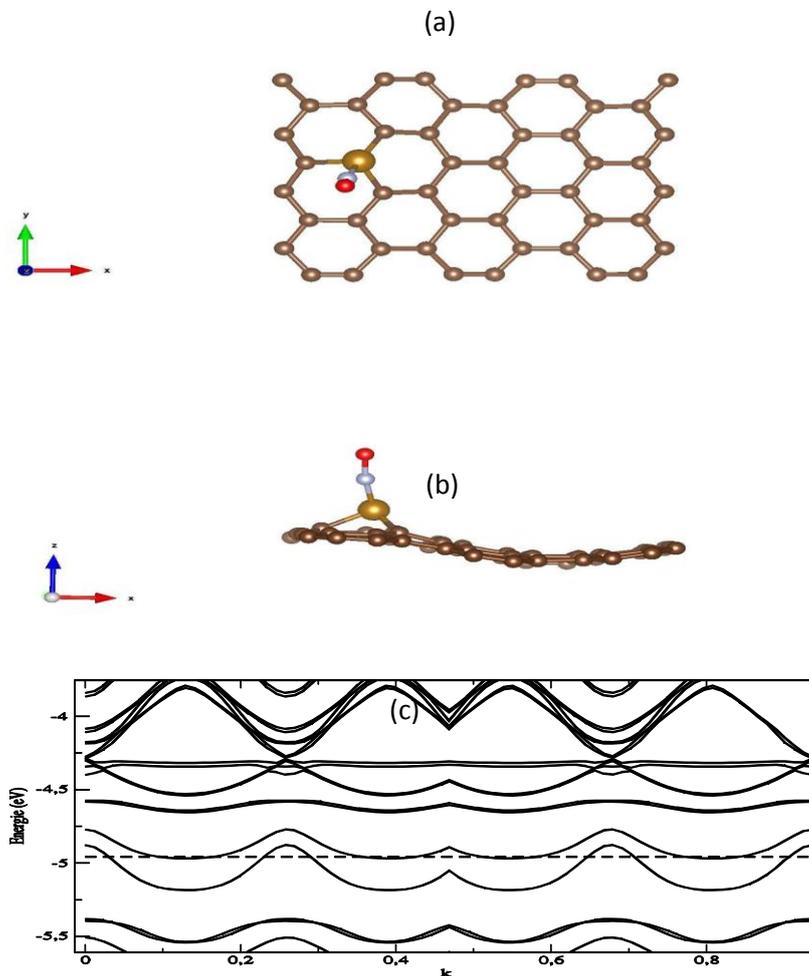


Figure 3-10 : Adsorption de la molécule NO sur un nanoruban de carbone dopé avec un atome de fer. L'atome de fer est lié à l'atome d'azote.

10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié d'abord, l'effet de la molécule CO sur un nanoruban de carbone, nous avons constaté que le système n'est pas stable et la distance NR-CO est trop grande avec un recouvrement faible. Quant aux propriétés électroniques et magnétiques, elles restent presque inchangées sauf une légère augmentation du gap. Pour remédier à ce problème, nous avons construit un système composé d'un nanoruban de carbone dopé avec un atome de fer. La molécule est placée au-dessus de l'atome de fer afin d'augmenter la stabilité du système. Nous avons remarqué après relaxation du système que le système est plus stable et les longueurs de liaison Fe-CO sont relativement faibles. Le nanoruban est semi-conducteur avec un gap indirect de valeur légèrement inférieur à celle obtenue dans le cas du nanoruban sans dopage. De même pour la molécule de CO₂, le gap est indirect. La différence est obtenue pour la molécule NO adsorbée sur le nanoruban dopé avec l'atome de fer, où le comportement électronique change totalement et le nanoruban possède un comportement métallique avec un moment de spin non nul. A travers cette étude, on peut conclure que l'adsorption des molécules CO, CO₂ et NO conduit à un changement de la structure électronique à travers la variation de l'énergie du gap ou comme le cas de la molécule NO, le nanoruban change de nature et devient métallique avec un moment non nul. On tient à souligner aussi le problème de la déformation du plan du nanoruban qui est due d'une part à la taille de l'atome de fer comparé au carbone et d'autre part par la largeur faible du nanoruban. Pour remédier à ce problème, il faut augmenter la largeur du nanoruban et placer l'atome de fer au milieu pour minimiser la déformation due à l'atome de fer.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire est une étude sur l'effet de l'adsorption des molécules, CO, CO₂ et NO sur la surface d'un nanoruban de carbone de type armchair dopé avec un atome de fer. L'objectif étant de voir l'évolution des propriétés électroniques, structurales et magnétiques avec et sans molécules. Afin de vérifier la transférabilité des pseudopotentiels et l'ajustement des paramètres de calcul, nous avons effectué un calcul sur le graphène. Les résultats obtenus sur le graphène en termes de structure de bande, géométrie sont en parfaite corrélation avec les travaux déjà réalisés [41, 7].

A travers cette étude, nous avons obtenu plusieurs résultats :

- L'étude sur le nanoruban de carbone de type armchair montre, un comportement semi-conducteur avec un gap indirect avec réduction des longueurs des liaisons au niveau des bords avec un moment magnétique nul.
- Les résultats obtenus sur un nanoruban de carbone dopé avec le fer possède une structure géométrique déformée et tridimensionnelle et l'atome de fer à l'extérieur du plan. Le moment magnétique total et tous les moments atomiques sont nuls malgré la présence de l'atome de fer.
- A partir des énergies de cohésion des systèmes : CO adsorbée sur un nanoruban de type armchair sans dopage avec le fer et avec dopage avec le fer, nous avons montré que l'atome de fer joue un rôle important en augmentant la stabilité du système avec réduction de la distance entre la molécule et le plan du nanoruban.
- Le comportement électronique du système CO adsorbé sur le nanoruban de carbone dopé avec le fer montre que le matériau est semi-conducteur avec un gap direct, alors que le système avec la molécule CO₂ se comporte toujours comme un semi-conducteur mais avec un gap indirect.
- Les résultats obtenus sur l'adsorption de la molécule NO sur le nanoruban de carbone dopé avec le fer sont complètement différents de ceux des autres molécules. En effet, le système se comporte comme un métal avec un moment magnétique non nul.

A partir tous les résultats obtenus, on peut conclure que l'adsorption des molécules CO, CO₂ et NO a un effet sur le comportement électronique et magnétique du nanoruban. A cet effet, on peut dire théoriquement que ce type de système peut être utilisé comme

détecteur de molécules. Par ailleurs, on peut remédier au problème de la déformation de la surface en augmentant la taille du nanoruban.

Perspectives

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire est limité à l'adsorption de certaines molécules sur un nanoruban de type armchair, on pourra élargir cette étude en utilisant un autre type de nanoruban (de type zigzag) et saturer les liaisons aux bords avec les atomes d'hydrogène.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Hachemi Zitoune, Christophe Adessi, Loutfi Benchallal, Madani Samah, Quantum transport properties of gas molecules adsorbed on Fe doped armchair graphene nanoribbons : A first principal study, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, volume 153, (2021).
- [2] C. Tavares Russo, “Etude et réalisation de jonction p/n en diamant, these, pages 7-10, Grenoble (2006).
- [3] F. Goutler-Warmser, « sur l’intercalation dans le graphite du potassium associé au soufre et au sélénium », thèse, Université Henri Poincaré, Nancy (1998).
- [4] François Varchon, thèse, « Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium », institut Néel, Département MCMF, Equipe TSNPE, Grenoble (2008).
- [5] Safer Zohra, Mémoire de master, « Etude par le code siesta des propriétés électroniques des nanorubans de carbone en fonction de la largeur. Université de Béjaia, Département de physique (2018).
- [6] Adrien Allard, thèse, « Etude ab-initio des phonons du graphène sur un substrat métallique », université des sciences et technologies (Lille), Ecole doctorale des sciences pour ingénieurs, (2011).
- [7] P. R. Wallace, The band theory of graphite, *Phys. Rev.* 71(9), 622-634, ((1947).
- [8] H. Feldner, Propriétés magnétiques de systèmes à deux dimensions : systèmes frustré de spin sur un réseau carré et propriétés magnétiques des systèmes finis de graphène, thèse, université de Strasbourg (2012).
- [9] N. D. Mermin, crystalline order in two dimensions, *Phys. Rev.* 176(1), 250-254, Dec 1968.
- [10] K. S. Novoselov, Emergence of magnetism in graphène materials and nanostructures, *Rep. Prog. Phys.*, 73(5), 056501, 2010.
- [11] A. K. Geim and K.S. Novoselov, The rise of graphène, *Nature Materials*, 6: 183, 2007.
- [12] E. V. Castro Neto et al., The electronic properties of graphene, *Rev.Mod. Phys.*, 2009, 81, 109-162.
- [13] Bennacer Keyan. Transport électronique dans le graphène. PHD thesis Paris XI, 2011.
- [14] Jeanne André, N’Diane, “Synthèse et application en tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu’électrode pour la détection électrochimique du peroxyde d’hydrogène. Université du québec (Montréal), Canada (2016).
- [15] Hugo Barès, « Fonctionnalisation chimique du graphène : vers des matériaux

bidimensionnels photos-actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire. Thèse, Université de Bordeaux (2015).

[16] A. V. Rozhkov, S. Savelev, Franco Nori, « Electronic properties of armchair graphene nanoribbons », *Cond-Mat.mes-hall*, (2008).

[17] A. Cresti & al., charge transport in disordered graphène-based-low dimensional materials, *Nano Research*, vol 1, page 361-394 (2008).

[18] H.Zheng & al., “Analytical study of electronic structure in armchair graphène nanoribbons, *phs. Rev. B*, vol 75, n 16 (2007).

[19] D. Gunlucky & al., tight binding dispersion of armchair-edg graphène nanostrips, *Phys. Rev. B* vol 77 (2008).

[20] Archambault chloé, Maîtrise en sciences appliquées, structures électroniques des nanorubans de graphène avec des contacts métalliques: Une etude ab-initio, Ecole polytechnique de Montréal (2013).

[21] F.Schedin, A.K. Geim, S.V.Morozov, E.W.Hill, P.Blake, M.I.Katsnelson, and K.S.Novoselov, *Nature Materials* 6,652 (2007).

[22] O.Leeenaerts, B.Partoens, and F.M.Peeters universiteit Antwerpen, Departement fysica, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerpen, Belgium (Dated: February 11, (2013)

[23] P. Hoenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 B864 (1964).

[24] W. Kohn et J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A 1133 (1965).

[25] S. Redner, *Phys. Today* 58, 49 (2005).

[26] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho, *Phys. Rev. B* 66 205101 (2002).

[27] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, and E. Artacho, *Phys. Rev. B* 66, 205111 (2001).

[28] J.M. Soler, E. Artacho, J. Gale, A Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 2745 (2002).

[29] L. H. Thomas, « The calculation of atomic field », *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* Vol. 23, (1927) p. 542-548.

[30] E. Fermi, « Un methodo statistico per determinazione di alcune priorita dell'atome », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6 (1927) p. 602-607.

[31] K. Boufala, Calcul par la méthode de la dynamique moléculaire des structures électroniques des nanostructures d'alliages relaxées, thèse doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (juin 2011).

[32] D. Ceperley, « Ground state of the fermions one-component plasma : A Monte Carlo study in two and three dimensions », Phys. Rev. B, vol. 18 (1978), p. 3126-3138.

[33] D. Ceperley et B.J. Alder, « Ground state of the electron gas by a stochastic method », Phys. Rev. Lett. Vol. 45 (1980) p. 566-569.

[34] J.P. Perdew and A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems », Phys. Rev. B, vol 23, (1981), p. 5048-5079.

[35] S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis », Can. J. Phys., vol. 58, (1980) p. 1200-1211.

[36] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996); 78 1396(E) (1997).

[37] Victor Manuel Garcia Suarez, Jaime Ferrer Rodriguez, Selected Topics on molecular electronics, magnetism and surface science, thesis, doctor of philosophie, Oviedo (2005).

[38] P.N. Keating, Effect of invariance requirement of elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure, Phys. Rev. B 145 :637 (1992).

[39] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Jouannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) pages 1045-1097.

[40] <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>

[41] Poumirol Jean-Marie, « Etude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses », LNCMI, INSA, page 06, Toulouse (2011).

Résumé

Dans ce mémoire, nous avons réalisé une simulation avec le code de calcul siesta dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. L'objectif principal est l'étude de l'effet de plusieurs molécules déposées sur un nanoruban de carbone de type armchair dopé avec le fer. Les molécules étudiées sont, CO, CO₂ et NO. Nous avons montré dans un premier temps, l'importance de l'atome de fer dans la stabilité des systèmes et cela en considérant les deux cas, avec et sans dopage. Nous avons montré que l'atome de fer augmente la stabilité de la molécule sur le plan à travers la diminution de la longueur de liaison (molécule-plan). Dans la deuxième partie, nous avons exploré les propriétés électroniques et magnétiques des différents systèmes composés des trois molécules (CO, CO₂ et NO) adsorbées sur le nanoruban de carbone dopé avec le fer. Les résultats obtenus montrent des changements visibles des valeurs des énergies de gap des deux premiers systèmes (CO, CO₂). Et concernant les systèmes composés de la molécule NO sur le nanoruban de carbone dopé avec le fer, le matériau passe de l'état métallique à l'état semi-conducteur avec un moment non nul.