



Mémoire de Master

Présenté par :

- MEBROUK Yacine
- AMARI Hakim

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Etude des propriétés physico-chimiques des nano systèmes Li_n et $NaLi_n$: Etude à travers la DFT

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
SIFAOUI Hocine	Chimie	Président
TOUATI-TALANTIKITE Djahida	Chimie	Examineur
AMATOUSSE Nawel	Physique	Encadreur
MAHTOUT Sofiane	Physique	Co- Encadreur

2015-2016

Remerciements

Nous tenons d'abord à remercier *M^{lle}. AMATOUSSE Nawel* et *Mr. MAHTOUT SOFIANE* pour leur disponibilité, le précieux soutien qu'ils nous ont apportés tout au long de ce travail et pour leur patience et leurs conseils qui nous ont permis de mener ce travail à terme.

Nous tenons à remercier également tous les membres du jury pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Je tiens à remercier tous les membres de ma famille de m'avoir soutenu tout au long de mes études.

Nous exprimons aussi de chaleureux remerciements à tous nos amis et à toute personne qui a contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale :.....	1
Chapitre I : Cadre théorique du travail	5
I.1.1.Equation de Schrödinger indépendante du temps :	5
I.1.2. Approximation de Born Oppenheimer :.....	6
I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :.....	7
I.2.1. Densité électronique :.....	7
I.2.2.Théorème de Hohenberg et Kohn :	8
I.2.3.Théorème de Kohn-Sham :	9
I.2.4.Les équations de Kohn et Sham	10
I.2.6.Le potentiel d'échange-corrélation :	11
I.2.6.1.Approximation de la densité locale :.....	11
I.2.6.2.Approximation du gradient généralisé (GGA) :.....	12
Chapitre II : Dynamique moléculaire ab initio.....	13
II.1. Détermination des structures d'équilibre :.....	13
II.1.1.Algorithme de principe :	13
II.1.2.Détermination de l'état fondamental électronique :.....	14
II.1.3.Méthode des gradients conjugués :.....	15
II.1.4. Principe de la dynamique moléculaire ab initio :.....	17
Chapitre III : Les pseudo-potentiels	19
III.1. Pseudo-potentiels :.....	19
III.2. Pseudo-potentiels modernes : les pseudo-potentiels ab-initio :.....	19
III.3. Génération d'un pseudo-potentiel :	21
Chapitre IV: Propriétés physico-chimiques du lithium et du sodium à l'état massif	23
IV.1.Le lithium :.....	23
IV.1.1.Historique :	23
IV.1.2.Propriétés Physiques et Chimiques :	24
IV.2.Le Sodium	27
IV.2.1.Historique :.....	27
IV.2.3.Propriétés Physiques et Chimiques :	28
Chapitre V : Le code de calcul Siesta.....	30
V.1.Description de la Méthode Siesta :	30
V.2.Fonctions de base :	30
V.3.Exécution du programme:.....	31

V.4.Fichier de données d'entrée:	32
V.4.1.Format du fichier d'entrée :	32
V.4.2.Descripteurs généraux de système:.....	33
V.4.3.Définition des bases:.....	34
Chapitre VI : Etude des propriétés des clusters de Lithium purs	36
V.1.Etude des propriétés structurales des clusters de Lithium purs :	36
VI.2.Etude des propriétés électroniques des nanostructures de Lithium purs (Lin):.....	40
VI.2.1.Analyse des énergies de cohésion :	40
V.2.2. Analyse des gaps HOMO-LUMO :	41
Chapitre VII : Etude des propriétés des clusters de lithium dopés par un atome de sodium.....	43
VII.1. Propriétés structurales des clusters de lithium dopes par du sodium :	43
VII.2. Propriétés électroniques des clusters de NaLi_n	47
VII.2.1.Analyse des énergies de cohésion :	47
VI.2.2. Analyse des gaps HOMO-LUMO :	49
Conclusion générale	51

Introduction générale :

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Cela a permis l'élaboration d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies. Cela a également permis de mieux comprendre l'organisation de la matière au sein de structures formées d'atomes.

Ces nouvelles méthodes de calculs, par traitement informatique, reposent sur deux théories fortement liées : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) d'une part, et la théorie des pseudo-potentiels atomiques d'autre part.

Lors de ce travail nous nous sommes attelés à examiner les propriétés structurales et électroniques de nanostructures de lithium pures et de lithium dopées au sodium. Nous avons pour cela utilisé la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche présente des propriétés intéressantes quant à l'amélioration des méthodes de calculs en physique du solide. Pour la simulation, nous avons utilisé un programme de calcul (SIESTA) basé sur cette théorie et une méthode *ab initio* pour calculer les propriétés physiques des clusters. Nous avons pu à travers ces simulations obtenir les structures les plus stables et vérifier certaines propriétés que l'on prête à ces nanostructures.

Les nanomatériaux sont présents dans divers secteurs industriels innovants : en électronique, en aéronautique, dans l'industrie automobile et même dans le secteur de la santé avec des applications dans les thérapies géniques et les traitements anti-cancers. Leurs propriétés chimiques et physiques diffèrent souvent de celles du matériau à l'état de massif, d'où l'intérêt qui leur a été porté durant ces trente dernières années.

Nous avons choisi en premier lieu de présenter les méthodes de chimie quantique utilisées au cours de ce travail qui reposent sur les deux théories fondamentales à savoir, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les pseudo-potentiels. Nous avons à travers elles présenté les diverses approximations utilisées qui permettront aux lecteurs d'appréhender au mieux les concepts utilisés lors de ce travail. Nous exposerons dans le deuxième chapitre, le principe des méthodes de dynamique moléculaire. Le troisième chapitre est consacré à une brève description de la structure générale et des propriétés des matériaux étudiés dans leur état de massif. Par la suite nous avons choisi d'exposer le programme SIESTA utilisé lors de nos simulations et qui repose sur les théories décrites précédemment. Finalement nous avons présenté les résultats obtenus et tenté une interprétation de ces derniers.

Chapitre I : Cadre théorique du travail

Introduction :

La compréhension des différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux passe par l'étude d'un système d'électrons en interaction. Le calcul des propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons est très difficile du fait que les particules interagissent entre elles. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été proposées pour pallier à ce problème. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

I.1.1. Equation de Schrödinger indépendante du temps :

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

$$\hat{H}\psi = E \psi \quad (\text{I.1})$$

Avec \hat{H} l'Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien H est donné par :

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

avec T_e l'énergie cinétique des électrons, T_N l'énergie cinétique des noyaux, U_{ee} l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, U_{eN} l'énergie potentielle d'interaction entre électrons et noyaux et U_{NN} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux. En développant chaque terme, on aura :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (I.3)$$

m_i est la masse de l'électron i , M_α la masse du noyau α et Z_α sa charge.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (1.1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes polyélectroniques), il faut avoir recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer

I.1.2. Approximation de Born Oppenheimer :

Selon Born et Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouvel Hamiltonien : c'est celui des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{eN} \quad (I.4)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (I.5)$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (1.5) dont celles de Hartree [3] et de Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse d'électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont très

utilisées en chimie quantique, mais elles requièrent malheureusement une puissance de calcul considérable et ne peuvent donc être utilisées que pour décrire des systèmes de taille très faible. Pour de plus grands systèmes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est plus adaptée.

I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental à sa densité de façon unique.

I.2.1. Densité électronique :

Un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [7], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut Ne où N est le nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = Ne \end{array} \right.$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

I.2.2. Théorème de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que *«L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donné.»* Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, elle détermine alors aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système.

Pour un système donné, l'énergie s'écrira donc comme suit:

$$E[(\rho)] = T[\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + U_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (I.6)$$

Ou encore :

$$E[(\rho)] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (I.7)$$

avec : $F[(\rho)] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$ qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction répulsive électron-électron. [8]

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que *« l'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel »* [9].

Ce deuxième théorème découle du fait que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

La densité de particules de l'état fondamental vérifie donc :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.8)$$

ρ_0 étant la densité de l'état fondamental.

I.2.3. Théorème de Kohn-Sham :

L'idée de Kohn et Sham est d'utiliser un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction.

Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi lesquelles le passage d'une description, basée sur une fonction d'onde à N électrons, à une autre avec N fonctions d'ondes mono-électroniques. Pour décrire l'état fondamental électronique, Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [10].

La résolution de ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie $E[\rho(r)]$. Elles sont couplées par la densité électronique incluse dans la solution obtenue de façon itérative.

I.2.4. Les équations de Kohn et Sham

L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (K.S) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent.

Le potentiel effectif dans la représentation de Kohn-Sham s'écrit :

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (\text{I.9})$$

Où V_{ext} décrit l'interaction électrons-noyaux et noyaux-noyaux, V_{XC} est le potentiel d'échange - corrélation et V_H est le potentiel de Hartree.

Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_i^*(\mathbf{r}) \quad (\text{I.10})$$

Ce couplage est alors inclus dans la solution obtenue de manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. En fait le choix de la base n'est pas aussi crucial que celui de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent. Un premier exemple de base est un ensemble d'ondes planes. Son efficacité n'est certes pas la meilleure car il y a un besoin d'un grand nombre de fonctions planes pour l'expansion. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn-Sham elles-mêmes mais elles présentent le grand inconvénient de ne pas être connues au début du calcul. Une alternative est l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [11].

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.11})$$

où $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_m pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S})\mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (\text{I.12})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

I.2.6. Le potentiel d'échange-corrélation :

L'une des approximations du potentiel d'échange et de corrélation est dite de densité locale, (LDA ou LSDA si on tient compte du spin). Ici, l'énergie d'échange-corrélation en chaque point de l'espace est remplacée par l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons, ayant la même densité au point considéré. Malgré le succès de cette approximation, des expressions tenant compte des variations de la densité électronique au voisinage du point considéré ont été développées (approximation de type gradient généralisé (GGA)), améliorant généralement l'accord avec les données expérimentales.

I.2.6.1. Approximation de la densité locale :

Pour des systèmes ayant une densité variant lentement en un point, l'énergie locale ϵ_{xc} peut être considérée comme étant celle d'un gaz uniforme d'électrons de même densité de charge, que l'on peut décomposer en un terme d'échange ϵ_x et un terme de corrélation ϵ_c . Par conséquent, E_{xc} peut se mettre sous la forme d'une somme sur de petits éléments de volume dr possédant un environnement constant : c'est l'approximation de la densité locale encore appelée LDA.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \epsilon_x \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \epsilon_c \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.13})$$

Toutefois, la LDA conduit parfois à des résultats d'une bonne précision pour des systèmes comportant des densités électroniques variant fortement (systèmes non-homogènes : molécules, solides). Compte tenu de la nature des approximations, les succès de la LDA peuvent être attribués à des compensations d'erreurs, ainsi qu'au fait que la LDA donne des règles de sommes correctes

pour le trou d'échange-corrélation. Ces règles de sommes stipulent qu'il y a une charge exclue équivalente à un électron dans le voisinage proche d'un électron présent en un point donné r (on parle alors de trou d'échange) et que les répulsions coulombiennes redistribuent les électrons autour du point r . Les résultats relativement bons de la LDA sont notamment dus à la bonne description implicite du trou d'échange-corrélation.

Bien qu'elle fournisse de bons résultats dans de nombreux cas, la LDA reste inadaptée pour le traitement des états de transition et pour le calcul des énergies de liaison [16].

Afin de prendre en compte en partie les effets d'inhomogénéité de la densité électronique, les approximations de type gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) ont été proposées.

I.2.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $\nabla\rho(r)$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.14)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [17,18].

Chapitre II : Dynamique moléculaire ab initio

II.1. Détermination des structures d'équilibre :

II.1.1. Algorithme de principe :

Les équations de Kohn-Sham permettent de déterminer l'état fondamental électronique d'un système pour un ensemble de positions atomiques données. De là, il est possible de calculer les forces qui s'exercent sur les atomes, de les déplacer, puis de recalculer l'état fondamental électronique pour les nouvelles positions. En continuant jusqu'à l'annulation des forces, on détermine ainsi le minimum absolu de l'énergie totale du système, qui correspond à sa géométrie d'équilibre, figure (II.1).

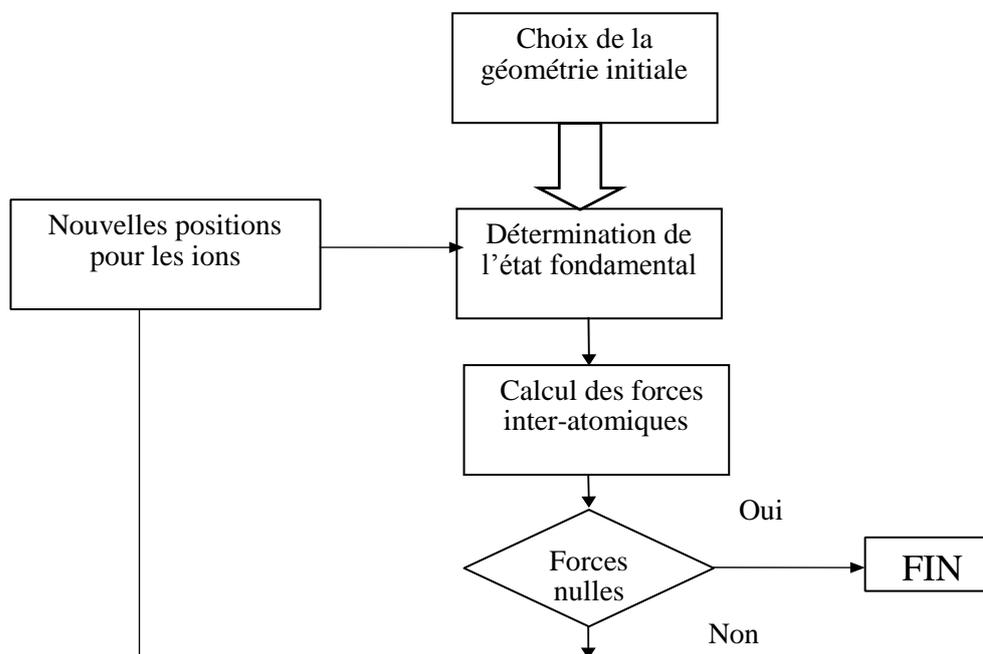


Figure (II-1): schéma de principe pour la détermination de l'état fondamental électronique et géométrie d'un système d'atomes.

II.1.2. Détermination de l'état fondamental électronique :

Pour étudier les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale, en tirant profit du fait que cette énergie ne présente qu'un seul minimum [19]. Une méthode plausible consiste à construire la densité électronique et l'hamiltonien à partir d'un jeu de fonctions d'onde initiales afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouvel hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto-cohérence, figure (II.2).

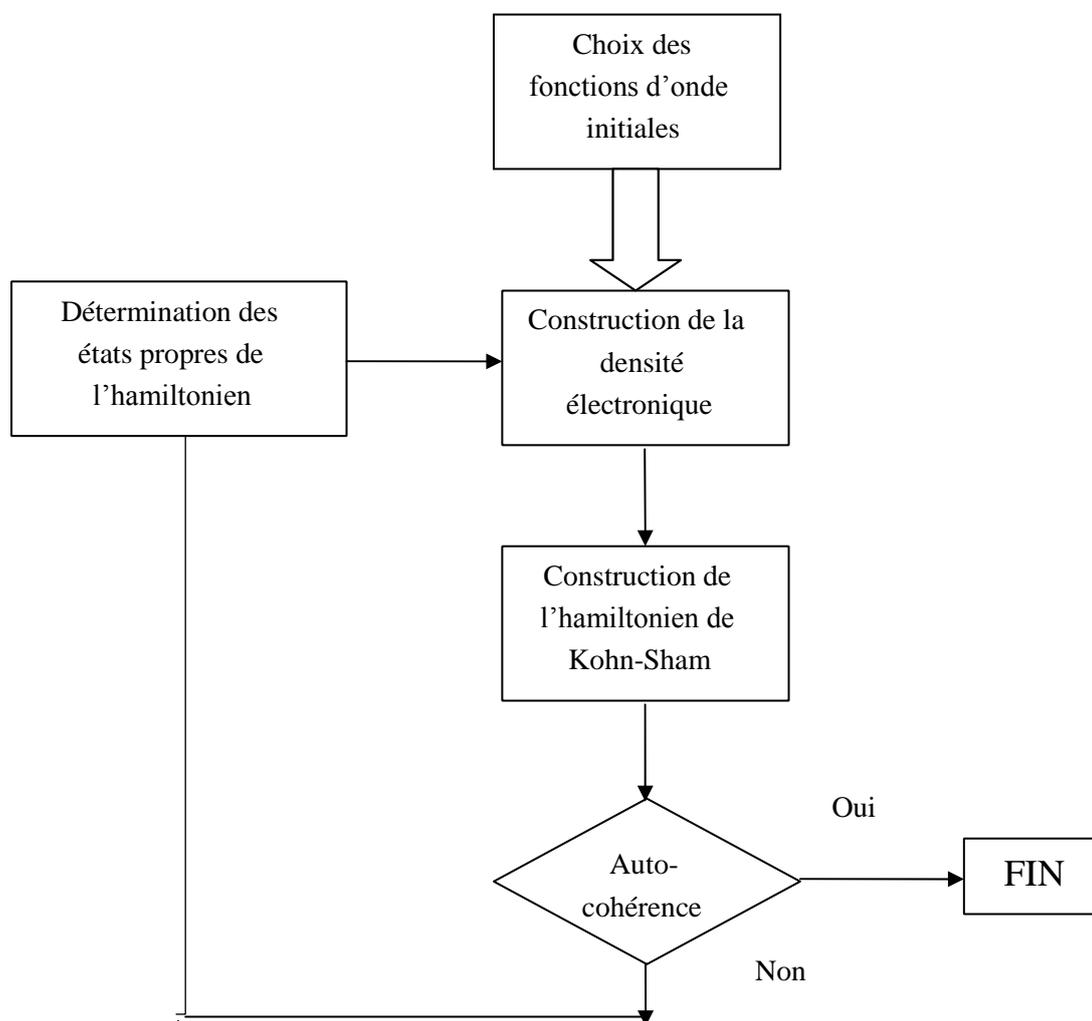


Figure (II-2) : schéma de principe pour la détermination de l'état fondamental électronique par la résolution des équations de Kohn-Sham.

Les principaux inconvénients de cette approche sont le nombre d'opérations effectuées à chaque pas qui est proportionnel au cube du nombre d'ondes planes et la mémoire nécessaire qui augmente comme son carré, ce qui fait d'elle une approche très coûteuse en ressources et en temps [20].

Une autre manière de déterminer l'état fondamental du système est de minimiser directement son énergie totale. Une telle approche, beaucoup plus légère, permet de traiter avec efficacité des systèmes nettement plus gros. Nous discuterons ici la méthode que nous avons utilisée dans nos calculs. Il s'agit de la méthode des gradients conjugués.

II.1.3. Méthode des gradients conjugués :

Avant d'exposer la méthode des gradients conjugués, il est utile de rappeler la méthode de « steepest descent » dite suivant la ligne de plus grande pente. Cette méthode consiste à déterminer le jeu de fonctions d'onde Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Elle peut être vue comme le parcours d'un paysage montagneux (la surface d'énergie) plongé dans un épais brouillard (car on n'en connaît pas a priori la topologie). Une idée simple pour trouver le fond de la vallée est de suivre, à chaque pas, la ligne de plus grande pente (steepest descent). La i ième -composante de sa direction est donnée par la relation $g^{(n)}$

$$g^{(n)} = - H^{KS} \psi_i^{(n)} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \psi_i^{(n)}} \quad (II.1)$$

Où l'exposant (n) désigne l'itération courante. Une fois cette direction déterminée, il suffit de parcourir la surface d'énergie en la suivant jusqu'à un minimum, puis de déterminer, de nouveau à l'aide de l'équation (I.1), une nouvelle direction vers le minimum global. Une trajectoire est ainsi définie dans l'espace des degrés de liberté électroniques, au bout de laquelle, en principe, ce gradient s'annule.

Bien que chaque itération rapproche l'énergie totale de son minimum, il n'y a cependant aucune garantie que celui-ci sera atteint en un nombre fini de pas. D'autre part, cette manière de procéder emprunte rarement le chemin le plus court pour atteindre le minimum ; si le vecteur initial ne pointe pas dans la bonne direction, les vecteurs suivants vont être dirigés le long de la vallée

plutôt que vers son fond, et un grand nombre d'itérations va s'avérer nécessaire pour atteindre le minimum [20].

Dans la méthode SD, l'erreur commise lors d'une minimisation est proportionnelle au gradient déterminé au pas précédent, ce qui limite la vitesse de convergence. L'idée ajoutée dans la méthode des gradients conjugués est de rendre chaque pas indépendant du précédent [19].

Les directions successives sont obtenues à travers la relation :

$$\mathbf{d}^{(n)} = \mathbf{g}^{(n)} + \gamma^{(n)} \mathbf{d}^{(n-1)} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$\gamma^{(n)} = \frac{(\mathbf{g}^{(n)})^2}{(\mathbf{g}^{(n-1)})^2}$$

Et $\gamma^{(0)} = 0$ pour le premier pas. Les gradients $\mathbf{g}^{(n)}$ sont ceux de la méthode SD. Les directions $\mathbf{d}^{(n)}$ et $\mathbf{d}^{(n-1)}$ sont dites conjuguées et représentent à chaque fois la meilleure direction dans laquelle on cherchera le minimum [21].

Pour distinguer la méthode des gradients conjugués et la steepestDescent (SD), on peut de nouveau utiliser l'image de la vallée embrumée : dans la méthode SD, la nouvelle direction choisie à chaque pas ne tient compte que des informations disponibles au point courant, tandis que dans la méthode des gradients conjugués, une carte du chemin déjà exploré est tracée au fur et à mesure de la minimisation.

Les minimisations suivant les directions conjuguées étant indépendantes, le sous espace à explorer perd une dimension à chaque itération. Lorsque cet espace se réduit à un point (dimension 0), le minimum est atteint. En pratique, il est toutefois possible d'atteindre ce minimum à l'aide d'un nombre plus restreint d'itérations [19]. Différentes manières de mettre en œuvre la CGM ont été développées, avec pour objectifs la rapidité et une utilisation optimale de la mémoire [22, 23].

II.1.4. Principe de la dynamique moléculaire ab initio :

La dynamique moléculaire consiste à considérer les fonctions d'ondes comme des variables dynamiques du système, c'est-à-dire à leur donner des degrés de liberté fictifs, puis à traiter ces degrés de liberté fictifs à l'aide de la mécanique classique.

Lorsque les ions sont libres de se déplacer, il est facile d'explorer les différents minimastructuraux, et pas seulement le minimum global. Il suffit pour cela de prendre comme points de départ différentes configurations géométriques ; pour un choix adéquat des paramètres de simulation, le système relaxera alors vers la position d'équilibre la plus stable.

La **figure (II.3)** présente la manière de procéder. La principale différence par rapport à la **figure (I.1)** réside dans le fait que le calcul de l'état fondamental électronique a été extrait de la boucle principale. C'est précisément cette différence qui confère à la dynamique moléculaire ses performances accrues.

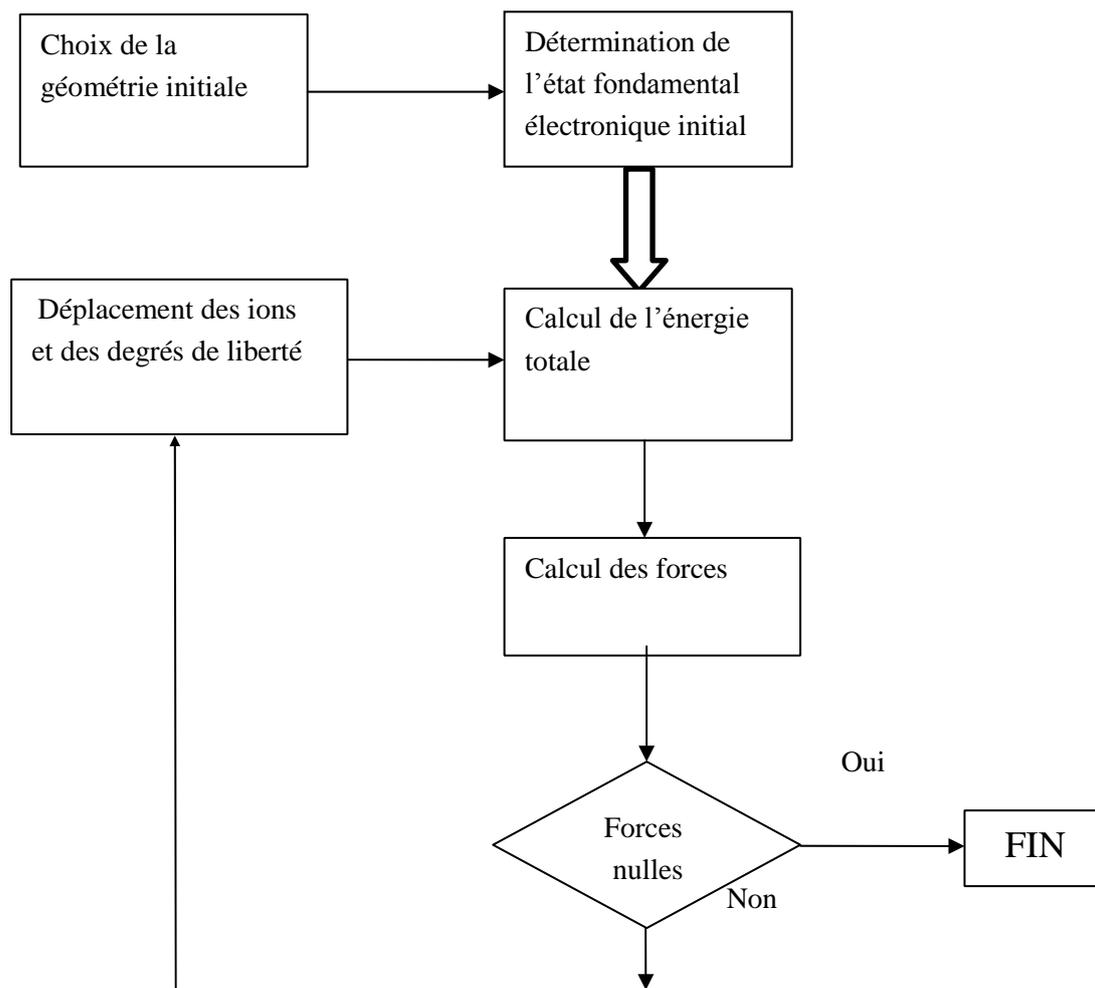


Figure (II.3) : Schéma de principe de la détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire.

Chapitre III : Les pseudo-potentiels

III.1. Pseudo-potentiels :

Une façon possible de simplifier le problème à N électrons est de considérer deux groupes d'électrons : les électrons de cœur, chimiquement inertes et les électrons de valence, qui sont eux les acteurs principaux des réactions chimiques. De cette séparation, on établit le modèle suivant : les électrons de cœur et le noyau forment un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence : le pseudo-potentiel. Il comprend toutes les interactions existantes entre le noyau et les électrons de valence, ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Cette approximation permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre, étant donné qu'on réduit le nombre d'électrons dans notre système. Cela permet aussi de s'affranchir des résultats les plus localisés, qui nécessitent le plus grand nombre d'ondes planes. Cette solution a été pour la première fois imaginée par Fermi en 1934, et Hellmann proposa en 1935 un pseudo-potentiel pour le potassium de la forme [24] [25]

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} + \frac{2.74}{r} e^{-1.16r} \text{ (III.1)}$$

III.2. Pseudo-potentiels modernes : les pseudo-potentiels ab-initio :

Aujourd'hui, les physiciens utilisent ce qu'on appelle les pseudo-potentiels ab-initio. Le terme ab-initio en calcul physique signifie « à partir des principes premiers », c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience. Les pseudo-potentiels ab-initio à conservation de norme sont des pseudo-potentiels que l'on a ajustés en gardant la densité de charge des électrons de cœur. Pour les électrons de valence, à partir d'un certain r_l (rayon de coupure), la pseudo-fonction d'onde doit coïncider avec la vraie fonction d'onde de valence. De plus, la norme de la pseudo-fonction d'onde doit aussi être la même que celle de la fonction d'onde du système total. Tout cela se traduit par : [25] [26]

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \text{ si } r > r_l \quad (\text{III.2})$$

$$\int_0^{r_l} dr |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_l} dr |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 \text{ si } r < r_l \quad (\text{III.3})$$

Avec : R_l la partie radiale de la fonction d'onde.

Enfin, la pseudo-fonction d'onde ne doit pas s'annuler, et les valeurs propres doivent être les mêmes que pour la fonction d'onde réelle c'est pourquoi r_l se situe au niveau du premier maximum après le dernier nœud de la fonction d'onde du système réel. Ces conditions ne sont pas suffisantes pour déterminer de façon unique un pseudo-potentiel : il y a en effet beaucoup de méthodes différentes pour obtenir des pseudo-potentiels à conservation de norme.

Un exemple de pseudo-potentiel ab-initio à conservation de norme est celui de TroulliersMartins [24] [26] [27], utilisé par le programme de génération de pseudo-potentiel atomique APE,

Dans ce cas, la pseudo-fonction d'onde est définie de la manière suivante :

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & \text{si } r > r_l \\ r^l e^{p(r)} & \text{si } r < r_l \end{cases}$$

(III.4)

Avec :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$$

Les coefficients de $p(r)$ sont imposés par la conservation de la norme, la continuité de la pseudo-fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées en $r=r_l$.

L'intérêt de ce pseudo-potentiel réside dans le fait qu'il donne des pseudo-fonctions d'onde lisses, non sujettes à de nombreuses cassures. Ceci n'est pas sans importance quant à la qualité du pseudo-potentiel, surtout quant à sa transférabilité, propriété indispensable, et à son efficacité.

III.3. Génération d'un pseudo-potentiel :

Les méthodes de génération d'un pseudo-potentiel doivent respecter des règles et répondre à des exigences [25]:

- **La transférabilité** d'un pseudo-potentiel est un élément essentiel à prendre en compte lors de sa génération. Un pseudo-potentiel doit pouvoir être utilisé dans différents environnements, tout en donnant la meilleure approximation possible du système modélisé. La transférabilité d'un pseudo-potentiel est très influencée par le choix de r_l . Plus r_l sera petit, c'est-à-dire proche du premier maximum après le dernier zéro de la fonction d'onde réelle, plus la capacité de transférabilité du pseudo-potentiel sera assurée. Cela dit, choisir un rayon de coupure trop petit signifie normalement une plus grande dimension de la base d'ondes planes pour le développement des fonctions d'ondes électroniques.

Il faut donc choisir ce paramètre en considérant l'efficacité des calculs et la transférabilité du pseudo-potentiel.

- **Les valeurs propres des pseudo-électrons** doivent être les mêmes que celles obtenues pour le système réel.
- **Les pseudo-fonctions d'onde** doivent coïncider avec les fonctions d'onde du système avec tous les électrons en dehors du «cœur » (on a continuité entre le cœur et les pseudo-fonctions d'onde).
- **La charge de cœur produite par les pseudo-fonctions d'onde** doit être la même que celle produite par les fonctions d'onde atomiques (dans le cas des pseudo-potentiels conservant la norme).
- **Les dérivées logarithmiques et les premières dérivées par rapport à l'énergie** doivent coïncider après le rayon de coupure.

Ces règles sont les règles de bases et elles sont communes à plusieurs démarches pour la génération d'un pseudo-potentiel. Chaque méthode par la suite donne ses propres règles pour obtenir les meilleurs résultats possibles.

Conclusion :

Les pseudo-potentiels sont un élément essentiel dans les calculs en physique du solide de par la grande simplification qu'ils apportent, leur transférabilité et les bons résultats obtenus. De plus, les

pseudo-potentiels apportent un modèle simple des interactions entre l'ion formé par le noyau et les électrons de cœur, et les électrons de valence. Répondant à des règles pendant leur génération, il n'en reste pas moins qu'il n'y a pas de méthode toute faite pour trouver un pseudo-potentiel. Les pseudo-potentiels représentent une partie non négligeable des méthodes de calculs en physique du solide et ils sont à mettre en relation avec la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie ayant jusqu'à présent donné d'excellents résultats par rapport à d'autres méthodes.

Chapitre IV: Propriétés physico-chimiques du lithium et du sodium à l'état massif

IV.1. Le lithium :

Le lithium est le troisième élément chimique du tableau périodique de Mendeleïev (Groupe IA, éléments monovalents). Son noyau contient 3 protons et 3 ou 4 neutrons. C'est un métal de la famille des alcalins, qui comprend aussi le sodium et le potassium, ainsi que le rubidium et le césium :

Symbole : Li

Numéro atomique : 3

Masse atomique : 6,941

Abondance dans la croûte terrestre : 20 ppm (20 g/t)

Concentration dans l'eau de mer : 0,18 mg/litre.

Il n'existe que deux isotopes naturels et stables du lithium, le ${}^6\text{Li}$ avec 3 neutrons et le ${}^7\text{Li}$ avec 4 neutrons. Un troisième isotope, le ${}^8\text{Li}$, instable et radioactif, est produit artificiellement (TAB. 1)

Isotope	Abondance naturelle	Période radioactive
${}^6\text{Li}$	7,5 %	stable
${}^7\text{Li}$	92,5 %	stable
${}^8\text{Li}$	<i>synthétique</i>	0,838 s

Tableau 1 - Les isotopes du lithium.

IV.1.1. Historique :

Johan August Arfvedson, un suédois, étudiant en chimie, découvrit en 1817 en analysant de la pétalite¹ provenant de l'île suédoise d'Utö, un nouveau sel identifié comme un sel de métal alcalin

¹Minéral contenant du lithium désormais connu comme $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$

différent du sodium et du potassium. Les mêmes sels ont ensuite été identifiés à partir de lépidolite et du spodumène de la même origine.

Jöns Jacob Berzelius, un des fondateurs de la chimie moderne et l'un des professeurs d'Arfvedson, proposa le nom de "lithium", du grec "lithos" (pierre) pour mettre en exergue son origine minérale par opposition au sodium et au potassium qui avaient été isolés 10 ans auparavant (en 1807) par Sir Humphrey Davy à partir de la soude et de la potasse, lesquelles étaient alors produites à partir de cendres végétales.

L'année suivante, en 1818, les chimistes britanniques Sir H. Davy et W.T. Brande réussirent à isoler le lithium par électrolyse de l'oxyde de lithium fondu.

En 1855, l'allemand R.W. Bunsen et l'anglais A. Matthiessen isolèrent davantage de lithium par électrolyse du chlorure fondu.

Ce n'est qu'ensuite, en 1923, que la firme allemande Metallgesellschaft en commencera une production industrielle commerciale par électrolyse du mélange chlorure de lithium - chlorure de potassium fondus.

Le lithium et ses composés étaient peu utilisés jusqu'à la deuxième guerre mondiale. Auparavant, l'une des premières utilisations du lithium, en deuxième moitié du 19^{ème} siècle était la consommation d'eaux minérales lithinées (riches en lithium) pour leurs propriétés toniques, mais aussi en traitement de la maladie de la goutte. Les utilisations concernaient aussi l'industrie de la céramique afin d'obtenir des couleurs vitrifiables.[27]

IV.1.2. Propriétés Physiques et Chimiques :

Sous sa forme pure, c'est un métal mou et sécable, de couleur blanc argenté sur section fraîche mais ternissant rapidement à l'air par oxydation.

C'est le plus léger de tous les métaux, il est près de deux fois plus léger que l'eau :

- densité : **0,534** ;
- point de fusion : **180,5°C** ;
- point d'ébullition : **1 342°C**.

Le lithium est un métal alcalin, avec un seul électron de valence. Comme les autres métaux alcalins, c'est un réducteur fort. Sa réactivité avec l'oxygène, les halogènes, l'eau est toutefois un peu

moins vive que celle des autres alcalins. A l'inverse, il donne des combinaisons plus stables avec l'hydrogène, l'azote, le carbone.

C'est un métal blanc argenté sur section fraîche. Dans l'air sec à température ambiante, il peut garder son éclat métallique pendant quelques jours mais finit par se recouvrir d'une fine couche d'oxyde, de carbonate et de nitrure. En revanche, dans l'air humide, il ternit en quelques secondes, l'attaque étant catalysée par la vapeur d'eau, avec formation aussi d'hydroxyde LiOH. En laboratoire, on le conserve donc dans de l'huile de paraffine. [29]



Lithium métal conservé dans l'huile de paraffine.

Le métal ne s'enflamme dans l'oxygène sec qu'au-dessus de 200°C en donnant l'oxyde Li₂O blanc. La combustion du lithium est très exothermique et s'accompagne de l'émission d'une intense lumière blanche comme celle du magnésium.

Le lithium réduit l'eau à la température ambiante avec formation d'hydroxyde de lithium ou lithine LiOH et dégagement d'hydrogène, mais la réduction est moins vive que pour les autres alcalins et se fait sans inflammation spontanée de l'hydrogène.

Certaines de ses propriétés le rapprochent plus du magnésium que des autres métaux alcalins, comme l'insolubilité de son carbonate dans l'eau pure et de son phosphate.

Le lithium réduit un grand nombre d'oxydes. La silice est réduite dès la température de fusion du métal. La réaction qui est fortement exothermique interdit la manipulation du lithium liquide dans des appareils en verre.

Comme tous les alcalins, le lithium se combine à l'hydrogène pour donner un hydrure salin LiH, dans lequel l'hydrogène se comporte comme un élément électronégatif. La liaison métal-hydrogène dans LiH, contrairement aux autres hydrures salins, est plus covalente qu'ionique, de plus LiH est très stable thermiquement et fond sans se décomposer vers 700°C. LiH est un composé très

important du lithium : il permet la préparation de nombreux hydrures, dont LiAlH_4 , réducteur puissant très utilisé en chimie organique.

Au contact du fluor, le lithium s'enflamme dès la température ambiante. Il faut, au contraire, chauffer pour le voir brûler dans le chlore, le brome et l'iode à l'état gazeux.

Le soufre et le lithium réagissent violemment à chaud pour donner le sulfure Li_2S et des polysulfures. Le phosphore produit avec le lithium un phosphure qui, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. L'azote réagit lentement dès la température ambiante et plus totalement au-dessus de 500°C pour donner le nitrure Li_3N . [30]

Le carbone s'unit directement à chaud pour donner un carbure ionique Li_2C_2 , de couleur blanche, qui est un réducteur énergétique. Moins stable thermiquement que CaC_2 , le carbure de lithium présente néanmoins de nombreuses analogies avec ces carbures: il réagit sur l'eau à froid avec dégagement d'acétylène, et à chaud sur l'ammoniac avec formation de cyanamide Li_2CN_2 .

La combinaison du lithium avec les dérivés halogènes organiques en solution dans l'éther de pétrole, un éther-oxyde ou le benzène anhydre donne naissance à une famille de composés organométalliques importants : les organolithiens Li-R (R : méthyle, éthyle, phényle, etc.).

En métallurgie, des cartouches de lithium pur sont utilisées pour dégazer, désoxyder ou désulfurer des bains de métaux liquides. Le lithium est aussi utilisé pour durcir certains alliages de plomb.

IV.2. Le Sodium

Aujourd'hui, le sodium est un élément très utilisé dans l'industrie chimique de par ses nombreuses applications. Historiquement, la majorité de la production de sodium n'avait qu'une utilisation restreinte. Il a fallu attendre ces dernières années pour que le Sodium puisse être utilisé en grandes proportions dans les industries chimiques. C'est une des matières premières dans la métallurgie, les industries pharmaceutiques, et les industries pétrolières.

Le nom de Sodium a été attribué par **J-J. Berzelius** par le fait que cet élément apparaît dans la soude, nommée par les Grecs "*nitron*" et plus tard par les Arabes par le terme "*natrun*". Le terme Anglais Sodium a été attribué par **Sir H. Davy** qui a isolé l'élément. Il a désigné du nom de soude une substance sodée importante, qui était déjà utilisée dans l'Antiquité à titre de détergent et dont le nom provient du Latin "*sodanum*", ce qui signifie "remède contre les céphalées".

C'est le quatrième élément le plus abondant sur la Terre, il représente 2,63 % de la croûte terrestre sous ses formes combinées.

IV.2.1. Historique :

Le sodium métal fut découvert en Angleterre par **Sir Humphry Davy** en 1807.

Une série d'expériences sur l'effet du courant électrique sur le potassium et la soude ont mené à l'isolation du potassium métallique en Octobre de cette même année et du sodium quelques jours plus tard. Davy annonça sa découverte dans son second "*Bakerian Lecture*" avant la *Royal Society* à Londres le 19 Novembre 1807.

À partir des travaux de Davy, **Gay-Lussac** et **Thernard** préparent du sodium en faisant réagir de la soude avec du fer chaud.

Le sodium devient alors une véritable curiosité dans les laboratoires jusqu'à ce que **Oersted** trouve en 1824 que le sodium pouvait réduire les chlorures d'aluminium pour donner de l'aluminium pur. **Deville** et **Castner** ont travaillé sur des procédés permettant de produire du sodium à faible coût.

La configuration électronique du sodium est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Il fait donc partie de la famille des **alcalins**. Sa couche de valence ne contient qu'un électron, faiblement lié.

Le sodium métallique est solide à température ambiante. Fraîchement coupé, il arbore un aspect argenté commun aux métaux, mais il devient rapidement gris au contact de l'air à cause d'une oxydation rapide.

Le Sodium en chiffres [31]

Numéro atomique : 11

Famille de l'élément Alcalins

Rayon atomique (calc) : 182 pm (190pm) **1^{er} potentiel d'ionisation** 496 kJ.mol⁻¹

Symbole chimique : Na

2^{ème} potentiel d'ionisation 4562 kJ.mol⁻¹

Rayon covalent : 154 pm

Electronégativité de Pauling 1,55

Affinité électronique : -53 kJ.mol⁻¹

Température d'ébullition : 2235K

IV.2.3. Propriétés Physiques et Chimiques :

Le sodium est moins dense que l'eau. C'est aussi un excellent conducteur d'électricité [23] et un très bon conducteur thermique.

Sa faible masse volumique est liée au gros volume des atomes. On a un volume très important pour un élément situé dans les premières lignes de la classification et donc avec peu de nucléons.

Le sodium est un réducteur puissant, important dans l'industrie chimique. Il réagit avec l'eau de manière explosive, car cette réaction est très exothermique et libère du dihydrogène hautement inflammable. Cette réaction produit aussi de la soude, une substance essentielle en chimie. Le sodium s'oxyde aussi spontanément à l'air libre.

Les produits des réactions entre le sodium et l'hydrogène ou les halogènes trouvent des utilisations importantes en chimie, aussi bien organique qu'inorganique.

Le sodium et ses dérivés réagissent aussi avec un grand nombre de molécules organiques (voir [32] pour plus de détails).

Le caractère réducteur du sodium peut s'expliquer par le fait qu'il est très facile de perdre son électron pour revenir à une structure de type gaz rare Néon qui est très stable. C'est ce qui explique la faible taille de ce cation, proche de celle du gaz rare. En effet plus on se déplace vers la droite de la classification plus le nuage se resserre alors que l'on ajoute des électrons qui devraient se repousser les uns les autres : il y a bien répulsion entre les électrons mais comme à chaque fois que l'on ajoute un électron on ajoute un proton, la charge perçue par chaque électron est bien plus importante et il est attiré. Quand on passe à une couche supérieure, la couche précédente d'électrons masque la charge du noyau perçue ; c'est pourquoi le rayon augmente énormément. [32]

Le sodium est un élément chimique possédant des propriétés physicochimiques particulières. Il possède une excellente conductivité thermique et électrique qui le rend applicable dans les lampes à sodium. Il réagit facilement avec de nombreux composés dont les produits sont très utilisés. La soude par exemple est une substance importante pour l'industrie chimique, aussi bien organique que minérale.

Le sodium est abondant et relativement peu coûteux. En effet, la matière première requise pour l'extraire, le Chlorure de Sodium, est une source presque inépuisable.

La production de sodium métallique à partir du sel demande relativement peu de moyens et présente un excellent rendement.

Le sodium apparaît donc comme un élément couramment employé dans de nombreux domaines, allant de l'industrie verrière jusqu'aux savons et cosmétiques sans oublier les batteries.

Chapitre V : Le code de calcul Siesta

V.1. Description de la Méthode Siesta :

Siesta (de l'anglais : Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms) est un programme de calcul développé par Soler et al. En 2002. . Il a été conçu spécialement pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Les principales caractéristiques de ce programme sont :

- Il emploie la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) ou du gradient généralisé (GGA).
- Il utilise les pseudos potentiels à norme conservée dans leur forme complètement non locale (Kleinman-Bylander).

V.2. Fonctions de base :

Le code siesta utilise une base d'orbitales atomiques localisée qui s'étend sur un certain rayon de coupure [33]. L'avantage d'utiliser ce genre de fonctions est d'avoir une base réduite qui donne la même précision qu'un autre code utilisant une base de dimension beaucoup plus importante et qui rendrait les calculs lourds, voire impossibles dans certains cas.

Les calculs convergent relativement vite avec le nombre d'orbitales atomiques bien que cette convergence n'est pas toujours systématique.

Les principales caractéristiques de ce programme sont les suivantes:

- Il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur l'espace réel afin de permettre le calcul des potentiels de Hartree et d'échange-corrélation et leurs éléments de matrice.

- L'ensemble de base est sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO).
- Sans considérer la méthode standard des valeurs propres de Rayleigh-Ritz, il permet l'utilisation des combinaisons linéaires des orbitales occupées localisées, ce qui rend le temps et la mémoire nécessaires pour le calcul proportionnels au nombre d'atomes. Les simulations de quelques centaines d'atomes sont faisables en utilisant des machines modernes.

En utilisant ce programme, on peut généralement obtenir:

- les tenseurs de contraintes ;
- les moments dipolaires électriques ;
- les forces qui s'exercent sur les atomes ;
- l'analyse des populations électroniques (par sites, par orbitale, etc.);
- l'énergie totale du système avec les contributions des différents termes ;
- la densité électronique ;

Le code permet aussi de faire :

- la relaxation de la géométrie pour l'obtention des structures de plus basse énergie en cellule fixe ou variable ;
- une dynamique moléculaire à cellule variable (Parrinello-Rahman)
- une dynamique moléculaire à température constante (thermostat de Nosé)
- des calculs en spins polarisés ;
- un calcul de la densité d'état locale ou projetée sur orbitales ;
- un échantillonnage de la zone de Brillouin ;
- un calcul de structure de bandes.....

V.3. Exécution du programme:

Le programme SIESTA contient des exemples d'application. Parmi ces exemples on trouve un nombre de fichiers typiques d'extension ".fdf" (flexible data format) qui présentent une base

possible pour créer le fichier d'entrée pour n'importe quelle simulation. La seconde donnée nécessaire pour exécuter le programme SIESTA est le pseudo-potentiel donné sous forme d'un fichier non formaté d'extension ".vps" ou de type ASCII d'extension ".psf". Ces derniers types de fichiers sont équivalents et conduisent aux mêmes résultats, mais le fichier ASCII est mieux transportable et plus lisible. Les pseudo-potentiels non disponibles peuvent être générés en utilisant le programme ATOM. Après avoir exécuté un calcul SIESTA, l'utilisateur trouvera un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution tels que :

- système. **XV** (les positions et les vitesses finales).
- système. **STRUCT_OUT** (contient les vecteurs et les positions finaux de la cellule dans le format cristallographique).
- système. **DM** (la matrice densité pour permettre un redémarrage du calcul).
- système. **.ANI** (les coordonnées de toutes les étapes de déplacement des atomes).
- système. **Fa** (les forces exercées sur les atomes).
- système. **EIG** (les valeurs propres de l'Hamiltonien de Kohn-Sham).
- système. **out** (fichier de sortie standard qui contient tous les résultats).
- espece. **ion**(contient l'information complète sur toutes les espèces présentes dans le système)

Ici le terme "système" désigne le nom choisi par l'utilisateur pour le système atomique ou moléculaire, sujet du calcul. Chaque système est constitué par une ou plusieurs espèces atomiques disposées selon une géométrie prédéfinie par l'utilisateur. Pendant l'exécution du calcul, le programme change les positions des espèces atomiques afin de rechercher la position d'énergie minimale pour laquelle, les propriétés physiques seront déterminées.

V.4. Fichier de données d'entrée:

V.4.1. Format du fichier d'entrée :

Le fichier d'entrée standard contient toutes les informations physiques sur le système et les paramètres de simulation nécessaires pour l'exécution du programme. Ce fichier est écrit dans un format spécial appelé FDF, développé par Alberto Garcia et José M. Solder. Les données peuvent être introduites dans n'importe quel ordre ou même être omises en faveur de valeurs par défaut. Ici nous proposons un aperçu sur le fichier FDF qui est basé sur les règles suivantes:

- Tous les textes suivis par le caractère # sont considérés comme commentaires.
- Les valeurs logiques sont spécifiées par : T, true, .true., yes, F, false, .false., no. Le caractère "espace" est également équivalent à true.
- Les caractères chaînes ne doivent pas être mis entre apostrophes.
- Les valeurs réelles qui représentent les magnitudes physiques doivent être suivies par leur unité. Il est important d'inclure une virgule décimale dans les nombres réels pour les distinguer des nombres entiers.
- Les structures de data complexes sont dits " blocs " et doivent commencer par le symbole " % ". Pour chaque bloc, on doit spécifier le début et la fin comme suit : " % blocklabel " au début et " % endbloc label " à la fin.

Il est à noter que plusieurs informations peuvent être transmises à SIESTA dans le fichier d'entrée à travers des étiquettes fdf. Presque toutes les étiquettes sont facultatives. Le programme SIESTA assignera une valeur par défaut pour les étiquettes non disponibles si nécessaire. Les seules étiquettes obligatoires dans tout fichier d'entrée sont :

NumberOfSpecies, NumberOfAtoms et ChemicalSpeciesLabel en plus des positions atomiques primaires soit dans AtomicCoordinates And AtomicSpecies ou bien à travers le bloc Zmatrix.

V.4.2. Descripteurs généraux de système:

- **SystemLabel** (chaîne) : un seul mot (20caractères au maximum sans espaces) contenant le surnom du système, utilisé pour nommer les fichiers de sortie.

Valeur par défaut : siesta

- **NumberOfSpecies** (entier) : nombre d'espèces atomiques présentes dans la simulation.

Valeur par défaut : pas de valeur par défaut, l'utilisateur doit introduire cette variable.

- **NumberOfAtoms** (entier) : nombre d'atomes présents dans la simulation.

Valeur par défaut : pas de valeur par défaut, l'utilisateur doit introduire cette variable.

- **ChemicalSpeciesLabel** (bloc de data) : ce bloc spécifie les différentes espèces, leur assignant un nombre pour identification. SIESTA reconnaît les différents atomes par leur numéro atomique.

- **AtomicMass** (bloc de data) : il permet à l'utilisateur d'introduire les masses atomiques des différentes espèces utilisées dans le calcul. Il est généralement utilisé dans la dynamique des isotopes. Si l'utilisateur n'introduit pas ce bloc, le programme choisit les masses atomiques naturelles pour toutes les espèces. Chaque espèce est caractérisée par une ligne contenant, en plus du numéro d'espèce (entier), un nombre désignant la masse atomique (réel). Ici l'ordre n'est pas important et s'il n'y a pas de nombre réel et/ou entier, la ligne sera ignorée par le programme.
- **NetCharge** (réel) : spécifie la charge nette du système (en unités e). Pour les systèmes chargés, l'énergie converge lentement avec la taille de la cellule. Pour les molécules et les atomes, un terme correctif de Madelung est appliqué à l'énergie pour faciliter la convergence avec la taille de la cellule (ceci s'applique uniquement pour les cellules CS, CC et CFC). Pour les autres cellules ou pour les systèmes périodiques, ce terme de correction ne s'applique pas et l'utilisateur est averti par le programme [26,28].

V.4.3. Définition des bases:

- **PAO.BasisSize** (chaîne) : Il définit les tailles habituelles de la base. Son effet apparaît uniquement lorsque le bloc **PAO.Basis** est absent. Les bases possibles sont :
 - **SZ** ou **MINMAL** : base minimale ou simple- ζ .
 - **DZ** : base à double zêta, dans l'arrangement défini par **PAO.BasisType**.
 - **SZP** : base à simple- ζ en plus d'orbitales polarisées.
 - **DZP** ou **STANDARD** : même cas que DZ avec des orbitales polarisées. Les orbitales polarisées sont structurées à partir de la théorie des perturbations et sont définies avec un moment magnétique angulaire minimal l tel qu'il ne peut y avoir d'orbitales occupées de même l dans la bande de valence de la configuration atomique de l'état fondamental.

Valence par défaut : STANDARD

- **PAO.EnergyShift** (énergie réelle) : C'est l'énergie d'excitation de la PAO due au confinement de rang fini. Il offre une procédure générale pour définir le rayon de confinement de la PAO originale (premier zêta) pour toutes les espèces garantissant la

compensation de la base. Il est utile uniquement lorsque le bloc **PAO.Basis** n'est pas présent ou lorsque les rayons spécifiés dans ce bloc sont nuls pour le premier zêta. On note que sa valeur est toujours positive.

Valeur par défaut : 0.02 Ry

- **LatticeConstant** (longueur réelle) : permet d'introduire le paramètre de maille du réseau cristallin.

Valeur par défaut : la taille minimale du système (supposée être une molécule) sans interactions inter cellulaires.

- **LatticeParameters** (bloc de data) : En cristallographie, les valeurs du réseau sont données sous forme de six nombres réels : les modules des vecteurs au nombre de trois mesurés avec l'unité de **LatticeConstant** et trois angles α , β et α mesurés en degrés.

Valeur par défaut :

1.0 1.0 1.0 90. 90. 90.

- **LatticeVectors** (bloc de data) : les vecteurs de la cellule sont lus avec les mêmes unités que le paramètre de réseau. Ils sont lus comme une matrice CELL (ixyz, ivector), chaque vecteur s'écrivant sur une ligne.

Valeur par défaut :

1.0 0.0 0.0

0.0 1.0 0.0

0.0 0.0 1.0

Si **LatticeConstant** est choisi par défaut, le bloc **LatticeVectors** reste diagonal mais pas nécessairement cubique.

- **SpinPolarized** (logique) : variable logique qui permet le choix entre le calcul à spin polarisé (.true.) ou non polarisé (.false.)

Valeur par défaut : false.

Chapitre VI : Etude des propriétés des clusters de Lithium purs

V.1. Etude des propriétés structurales des clusters de Lithium purs :

Dans la physique des clusters, l'étude des propriétés qui leur sont associées commence toujours par une analyse structurale de leur géométrie. Cette étude est principalement basée sur la forme des clusters, les symétries qui se présentent et les distances inter atomiques.

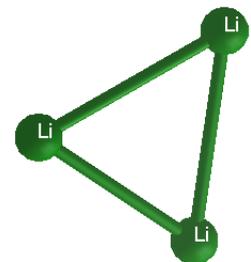
Dans un premier temps donc, nous décrirons brièvement la structure géométrique des structures les plus stables :

- **Cluster de Li₃:**

$E_{b/atome} = 0.080267 \text{ eV}$

HOMO-LUMO Gap: 1.05727 eV

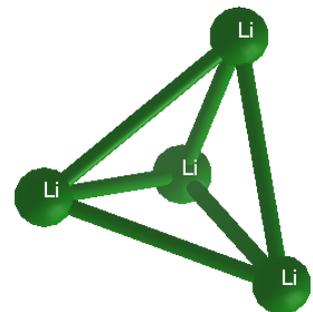
Le groupe de symétrie : D_{3h}



La structure du cluster Li_3 forme un triangle équilatéral avec deux longueurs de liaison (Li-Li) de $3,617 \text{ \AA}$, et une troisième liaison (Li-Li) de longueur égale à $3,618 \text{ \AA}$. Ce cluster appartient au groupe de symétrie : D_{3h}

- **Cluster de Li₄:**

La structure la plus stable parmi les clusters de taille $n = 4$ est un tétraèdre possédant une symétrie T_d . Les longueurs de liaison sont toutes égales à (3.358 \AA). La méthode DFT-GGA donne une énergie de cohésion de 0.178372 eV et un gap HOMO-LUMO de largeur 1.39031 eV .



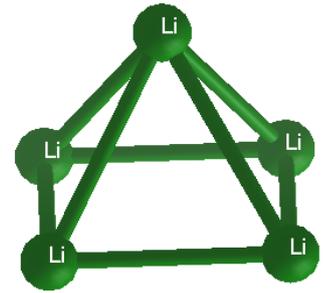
- **Cluster de Li 5:**

$E_{b/atome} = 0.131949\text{eV}$

HOMO-LUMO Gap: 0.27343eV

Le groupe de symétrie : C_{4V}

La configuration la plus stable dans ce cas est une pyramide à base carrée. La base a pour coté $a = 3,239\text{Å}$ et la longueur des quatre autres liaisons est de $3,460\text{Å}$. L'énergie de cohésion calculée est de $0.131949\text{eV eV/atome}$ et la largeur du gap HOMO-LUMO est égale à 0.27343 eV .



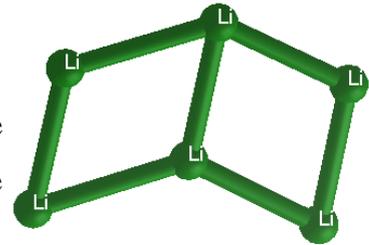
- **Cluster de Li6:**

$E_{b/atome} = 0.1434405\text{eV}$

HOMO-LUMO Gap: 0.19629 eV

Le groupe de symétrie : C_{2V}

La structure cunéiforme à 6 atomes de la figure ci-contre appartient au groupe de symétrie C_{2V} . L'énergie de cohésion calculée est de $0.1434405\text{ eV/atome}$.



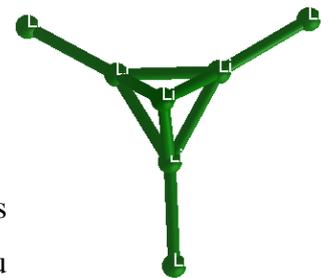
- **Cluster de Li7:**

$E_{b/atome} = 0,203917142\text{ eV}$

HOMO-LUMO Gap: $0,07642\text{eV}$

Le groupe de symétrie : C_{3V}

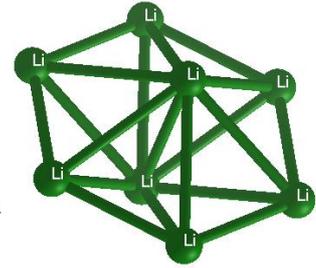
Cette structure est plus stable dans un agencement pyramidal dont trois des sommets sont surmontés d'un atome de lithium. Ce cluster appartient au groupe de symétrie C_{3V}



- **Cluster de Li8:**

$E_{b/atome} = 0,212799625\text{eV}$
HOMO-LUMO Gap: $0,00393\text{eV}$
Le groupe de symétrie : D_{6h}

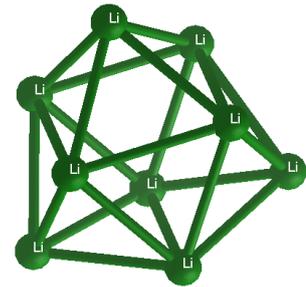
La structure du cluster Li8 forme une bipyramide à base hexagonale. Sur la base, les distances inter atomiques sont de (2.204\AA). Ailleurs, on a des longueurs de liaison de (3.676\AA).



- **Cluster de Li9:**

$E_{b/atome} = 0,282550333\text{eV}$
HOMO-LUMO Gap: $0,4493\text{eV}$
Le groupe de symétrie : D_{3h}

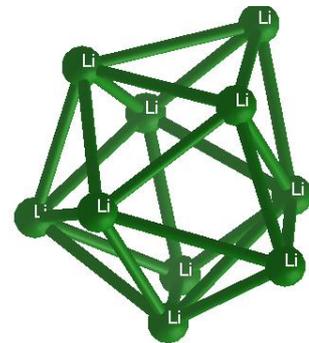
La structure de symétrie D_{3h} du cluster de Li9 est une succession de formes pyramidales de bases pentagonales ou carrées. Un calcul DFT-GGA a donné une énergie de cohésion de $0,282550333\text{eV}$ et une largeur de gap de $0,4493\text{eV}$.



- **Cluster de Li10:**

$E_{b/atome} = 0,3094785\text{eV}$
HOMO-LUMO Gap: $0,68888\text{eV}$
Le groupe de symétrie : C_{3v}

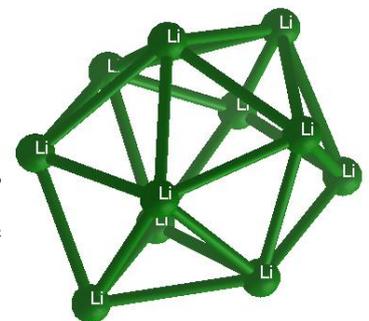
Le cluster de Li10 est une combinaison de structures cunéiformes déformées et de structures pyramidales. Cet arrangement présente une symétrie C_{3v} .



- **Cluster de Li11:**

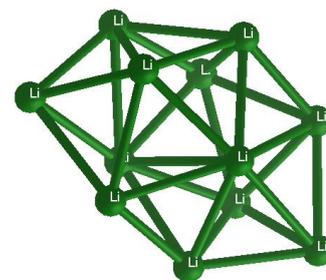
$E_{b/atome} = 0,30896509\text{eV}$
HOMO-LUMO Gap: $0,45105\text{eV}$
Le groupe de symétrie : C_2

Tout comme pour les deux isomères précédents, le cluster Li11 est une combinaison de structures pyramidales aplaties présentant une symétrie C_2 . L'énergie de cohésion et la largeur du gap HOMO-LUMO Gap mentionnées ci-dessus.



- **Cluster de Li12:**

$E_{b/atome} = 0.312091666\text{eV}$
 HOMO-LUMO Gap: 0.37538eV
 Le groupe de symétrie : C_2



Le cluster de Li12 présente une forme étirée composée d'une combinaison de structures pyramidales.

On constate que la forme des structures obtenues est complètement différente de celle du lithium à l'état massif. Cela est dû à la restructuration des clusters dans le but d'atteindre une énergie minimale. Une conséquence très importante de cette restructuration est que les distances interatomiques dans les clusters sont différentes de celles du massif. A noter aussi que les propriétés physiques et chimiques de ces clusters dépendent directement de leur forme géométrique[33].

Tableau (VI.1) : Energie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO et groupe de symétrie des Clusters de Lithium purs de taille allant de 3 à 12 atomes

Taille (n) des clusters	E (eV)	HOMO-LUMO (eV)	Symétrie
3	0.080267	1.05727	D_{3h}
4	0.178372	1.39031	T_d
5	0.131949	0.27343	C_{4v}
6	0.1434405	0.19629	C_{2v}
7	0,203917142	0,07642	C_{3v}
8	0,212799625	0,00393	D_{6h}
9	0,282550333	0,4493	D_{3h}
10	0,3094785	0,68888	C_{3v}
11	0,30896509	0,45105	C_2
12	0.31209166	1.33756	$D_{\infty h}$

VI.2. Etude des propriétés électroniques des nanostructures de Lithium purs (Li_n):

VI.2.1. Analyse des énergies de cohésion :

Dans le but de vérifier la stabilité des clusters de lithium, l'énergie de cohésion des structures est calculée en utilisant la formule suivante :

$$E_{b/atome}(Li_n) = (n E(Li) - E(Li_n)) / (n) \quad (VI-1)$$

Où:

$E(Li)$ est l'énergie d'un atome de Lithium pur.

$E(Li_n)$ est l'énergie totale des clusters de Lithium de n atomes

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (VI.1) et représentés sur la figure (VI. 1).

Les valeurs des énergies de cohésion obtenues sont comprises entre 0.08 et 0.3eV/atome. D'après l'allure de la figure (VI.1), on remarque une augmentation de l'énergie de cohésion lorsque la taille n des clusters augmente. On s'attend à ce que cette augmentation se poursuive jusqu'à atteindre la valeur correspondant au Lithium massif.

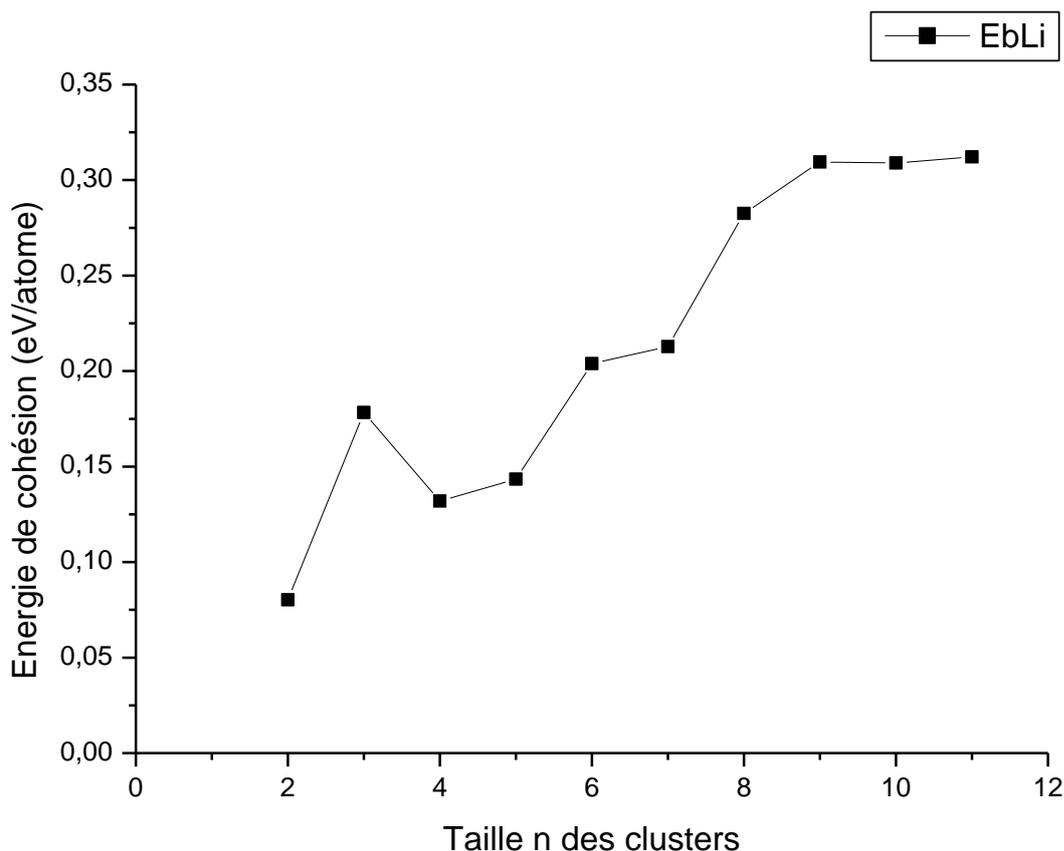


Figure (VI.1) : Energie de cohésion par atome des nanostructures de lithium pures (Li_n) de taille allant de 3 à 12 atomes.

La relation entre la structure des clusters et leur énergie de cohésion peut être expliquée de la manière suivante :

Dans un cluster donné de Lithium, les n atomes du cluster se réarrangent dans l'espace pour former des liaisons de manière à trouver la configuration d'énergie de cohésion totale la plus basse pour une stabilité maximale.

Par conséquent, on s'attend à voir la distance entre deux atomes de Lithium augmenter ou diminuer par rapport à leur distance d'équilibre dans le massif. On suppose de ce fait qu'il pourrait exister une corrélation entre la stabilité des clusters et la longueur de liaison moyenne entre les atomes de Lithium.

V.2.2. Analyse des gaps HOMO-LUMO :

Un autre paramètre physique qui a son importance de par le fait qu'il influe sur les propriétés d'un cluster est la valeur du gap HOMO-LUMO. Il est défini par la différence entre le

plus haut niveau occupé et le plus bas niveau non occupé dans le spectre des niveaux d'énergie de la structure étudiée. Il est bien connu dans la littérature que la valeur du gap HOMO-LUMO est plus petite dans des systèmes de grande taille. En général, lorsque la taille d'un système augmente, l'interaction entre les orbitales moléculaires augmente ce qui conduit à une augmentation de l'énergie du niveau HOMO et, en même temps, un certain degré de diminution de l'énergie du niveau LUMO, et par suite, un gap HOMO-LUMO plus réduit.

Nous traçons dans la figure (VI.2) la variation du gap HOMO-LUMO des clusters les plus stables en fonction de leur taille. Le cluster Li_3 a la plus grande largeur de gap, il est par conséquent le moins réactif. Les structures de taille comprise entre 5 et 8 présentent quant à elles les plus petits gaps.

Nous remarquons par ailleurs que la valeur du gap HOMO-LUMO des structures étudiées a en général tendance à diminuer lorsque la taille des clusters augmente. Ce qui implique un renforcement du caractère métallique des liaisons et une augmentation de la réactivité chimique avec le milieu extérieur dans le cas des clusters de grandes tailles.

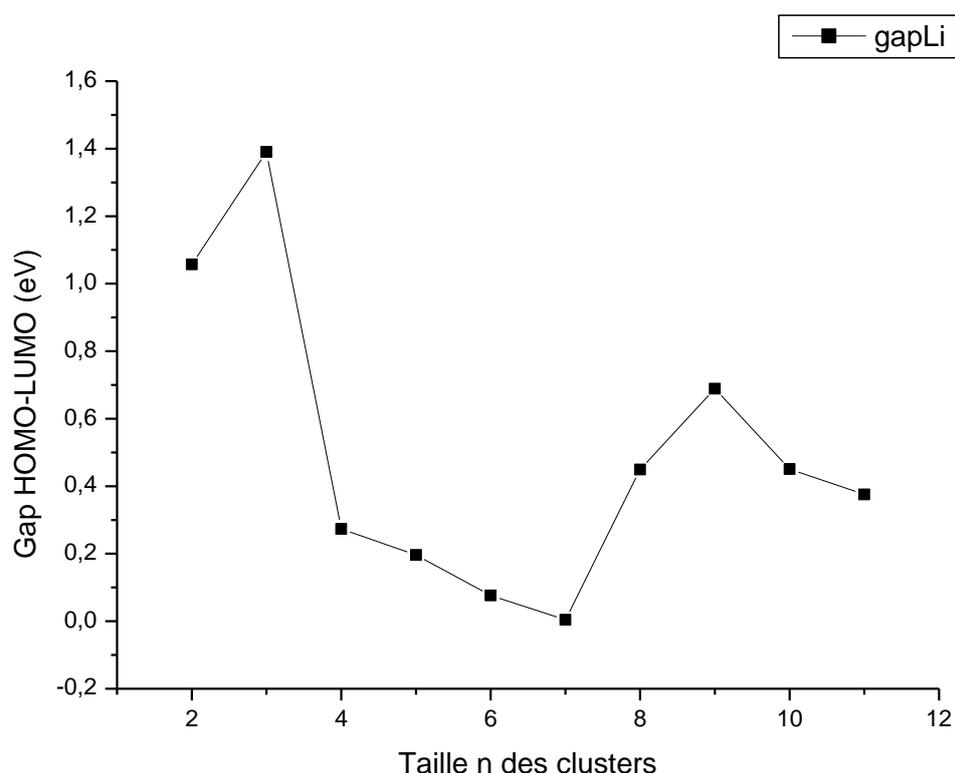


Figure (VI.2) : Gap HOMO-LUMO des nanostructures de Lithium pures (Li_n) de taille allant de 3 à 12 atomes.

Chapitre VII : Etude des propriétés des clusters de lithium dopés par un atome de sodium

Dans la partie précédente, nous avons présenté les géométries des clusters de lithium purs et étudié les propriétés obtenues à partir de calculs ab initio. Dans le présent chapitre, nous nous intéresserons à l'étude de l'évolution des propriétés physiques des clusters de lithium dopés par un atome de sodium. Rappelons que dans cette partie le travail se fera dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) combinée à l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) et aux pseudopotentiels implantés dans le code siesta.

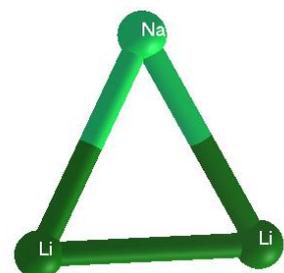
VII.1. Propriétés structurales des clusters de lithium dopés par du sodium :

Comme mentionné précédemment, nous allons maintenant explorer et décrire les géométries les plus stables des nanostructures de NaLi_n dont n varie entre 2 et 11. Notez que l'atome de sodium occupe un site substitutionnel par rapport au cluster de départ Li_n . Nous nous attendons à ce que les propriétés des clusters soient affectées par le changement apporté à leur structure.

- **Cluster NaLi_2 :**

$E_{b/\text{atome}} = 0.061516666\text{eV}$
HOMO-LUMO Gap: 1,14959 eV
Le groupe de symétrie : C_{2v}

Tout comme pour le cluster de lithium de même taille, la structure de NaLi_2 est un triangle isocèle où la longueur de la liaison Li-Li est de (3.680Å) et la longueur de la liaison (Na-Li) de (2.433 Å). L'atome de sodium se place au sommet principal du triangle.



La groupe de symétrie de la structure est (C_{2v}). L'énergie de cohésion donnée par un calcul DFT-GGA est de 0.061516666eV et la largeur du gap HOMO-LUMO est de 1,14959 eV.

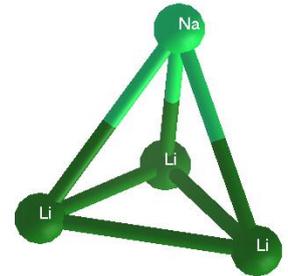
- **Cluster NaLi₃:**

$E_{b/atome} = 0.15146325\text{eV}$

HOMO-LUMO Gap: 1.36696eV

Le groupe de symétrie : C_{3v}

Le cluster NaLi₃ est plus stable dans une géométrie tétraédrique où l'atome de sodium se positionne au sommet de la pyramide et les trois atomes de lithium sur sa base.



- **Cluster NaLi₄:**

$E_{b/atome} = 0.1673328\text{eV}$

HOMO-LUMO Gap: 1.03927eV

Le groupe de symétrie C_{3v}

Le cluster de NaLi₄ forme une pyramide à base triangulaire chapotée par un atome de sodium au sommet principal. Les distances inter atomiques pour les trois atomes de la base sont presque équivalentes et égales à (3.315Å). Ces trois atomes sont reliés à l'atome du sommet avec une longueur de liaison de (3.35Å). L'atome de sodium lui aussi est relié à cet atome par une liaison de longueur 3.712Å.



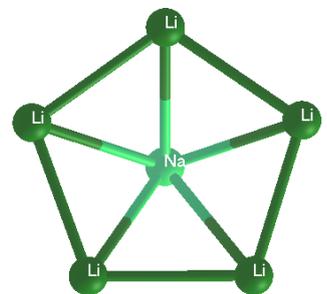
- **Cluster NaLi₅:**

$E_{b/atome} = 0.163139333\text{eV}$

HOMO-LUMO Gap: 0.54860eV

Le groupe de symétrie : C_s

Le plus stable des clusters de NaLi₅ forme une pyramide à base pentagonale. Dans cette structure, l'atome de sodium se positionne au sommet de la pyramide avec des distances inter atomiques différentes donnant une symétrie C_s .



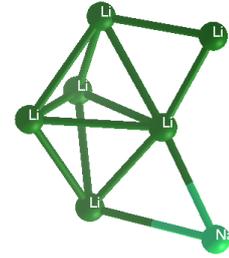
- **Cluster NaLi₆:**

E_{b/atome}=0.193520714 eV

HOMO-LUMO Gap=0.75369eV

Le groupe de symétrie : Cs

Ce cluster est plus stable dans un agencement pyramidal de base en forme de « papillon ». Trois des atomes de la base sont reliés au sixième atome de lithium et à l'atome de sodium. Cette configuration appartient au groupe de symétrie Cs.



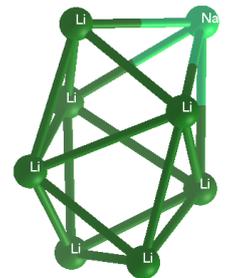
- **Cluster NaLi₇ :**

E_{b/atome} =0.2129245eV

HOMO-LUMO Gap 0.34609 eV

Le groupe de symétrie C₁

Le cluster NaLi₇ est une combinaison de pyramides à bases pentagonales et carrées légèrement déformées. L'atome de sodium est au sommet d'une des pyramides à base carrée. Ce cluster ne présente aucune symétrie. L'énergie de cohésion donnée par un calcul DFT-GGA est de 0.2129245eV et la largeur du gap HOMO-LUMO est de 0.34609 eV.



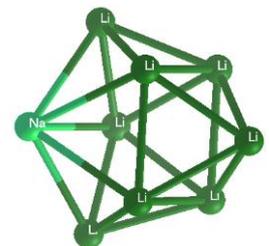
- **Cluster NaLi₈:**

E_{b/atome} =0.264015888 eV

HOMO-LUMO Gap 0.44966eV

Le groupe de symétrie Cs

Le cluster NaLi₈ possède une structure pseudo sphérique composée de pyramides aplaties à bases pentagonales et carrées déformées. L'atome de sodium est l'un des sommets des pyramides à base pentagonale. Cette structure présente une symétrie Cs, une énergie de cohésion de 0.264015888 eV et un gap HOMO-LUMO de largeur 0.44966eV.



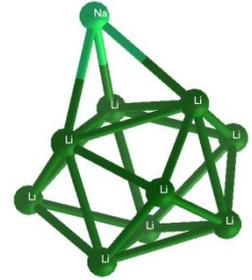
- **Cluster NaLi₉:**

Eb/atome = 0.2992684 eV

HOMO-LUMO Gap 0.98196 eV

Le groupe de symétrie C_s

Nous avons là également une structure pseudo-sphérique composée de pyramides aplaties. L'atome de sodium est au sommet d'une pyramide à base triangulaire. Cet arrangement possède une symétrie C_s et une énergie de cohésion de 0.264015888 eV.



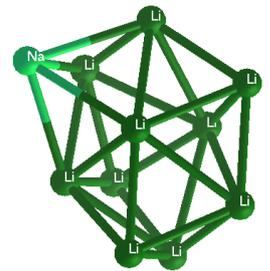
- **Cluster NaLi₁₀:**

Eb/atome = 0.782773363 eV

HOMO-LUMO Gap 0.54903eV

Le groupe de symétrie C₁

Le cluster NaLi₁₀ est d'une forme étirée qui ne présente aucune symétrie. L'énergie de cohésion calculée est de 0.782773363 eV et le gap HOMO- LUMO a pour largeur 0.54903eV.



- **Cluster NaLi₁₁:**

Eb/atome = 0.297559583eV

HOMO-LUMO Gap 0.54299eV

Le groupe de symétrie C₁

Le cluster NaLi₁₁ présente une forme étirée compacte d'aucune symétrie. L'énergie de cohésion est de 0.297559583eV et le gap HOMO- LUMO a pour largeur 0.54299eV.

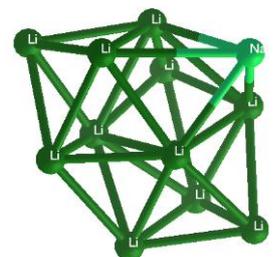


Tableau (VII.1) : Energie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO et groupe desymétrie des clusters de lithium dopés par un atome de sodium

Eléments	Groupe d'espace	Gap (eV)	E _b (eV/atome)
NaLi 2-1	C _{2v}	1,14959	0.061516666
NaLi 3-2	C _{3v}	1,36696	0.15146325
NaLi 4-2b	C _{3v}	1,03927	0.1673328
NaLi 5-4	C _s	0,54860	0.163139333
NaLi 6-6	C _s	0,75369	0.193520714
NaLi 7-2	C ₁	0,34609	0.2129245
NaLi 8-3	C _s	0,44966	0.264015888
NaLi 9-4	C _s	0,98196	0.2992684
NaLi 10-2	C ₁	0.54903	0.782773363
NaLi 11-3	C ₁	0.54299	0.297559583

VII.2. Propriétés électroniques des clusters de NaLi_n

VII.2.1. Analyse des énergies de cohésion :

A partir des structures et géométries tirées d'anciennes études ou obtenues dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'effet de l'insertion d'un atome de sodium dans les clusters de lithium purs sur les propriétés électroniques.

Les énergies de cohésion (E_b) sont calculées sur la base de la formule suivante :

$$E_{b/atome}(\text{NaLi}_n) = [(nE(\text{Li}) + E(\text{Na})) - E(\text{NaLi}_n)] / (n+1) \quad (\text{VII.2})$$

Où :

E(NaLi_n) est l'énergie totale des clusters de Li dopés au sodium.

E(Li) est l'énergie d'un seul atome de lithium.

E(Na) est l'énergie d'un seul atome de sodium.

Les résultats des calculs obtenus pour les structures les plus stables sont rapportés dans le tableau (VII.1) et leur évolution en fonction de la taille des clusters est représentée sur la figure (VII.1).

Sur cette figure on voit clairement que l'énergie de cohésion augmente avec la taille (n) des clusters. On remarque aussi que cette augmentation est plus significative pour les tailles les plus faibles. Le cluster NaLi_{10} se distingue par une stabilité remarquable, son énergie de cohésion étant beaucoup plus grande que celle des clusters voisins.

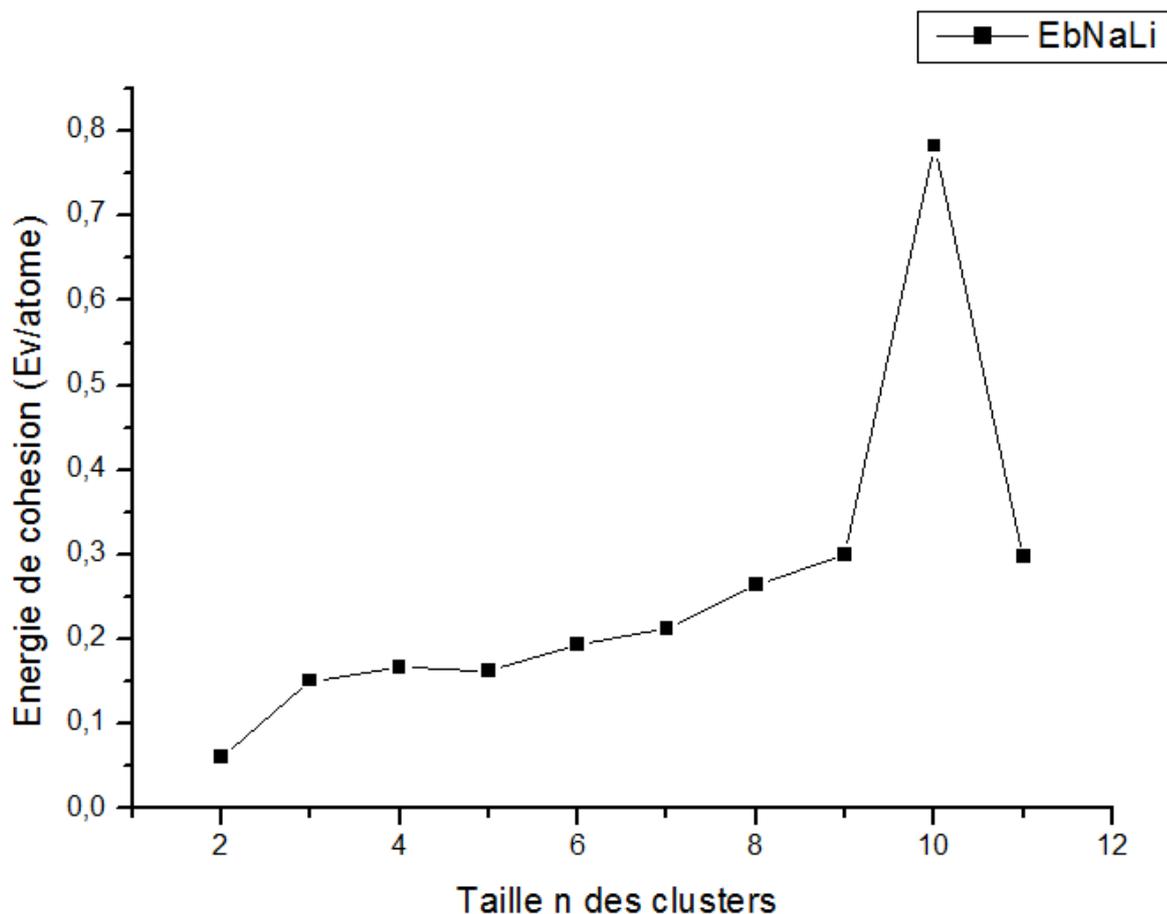


Figure (VII.1) : Représentation graphique des énergies de cohésion en fonction de la taille (n) des clusters

Comparées aux clusters de lithium purs, les énergies de cohésion des clusters dopés sont presque toujours inférieures sauf pour les structures NaLi_4 , NaLi_5 et NaLi_{10} (voir Fig. (VII.2)).

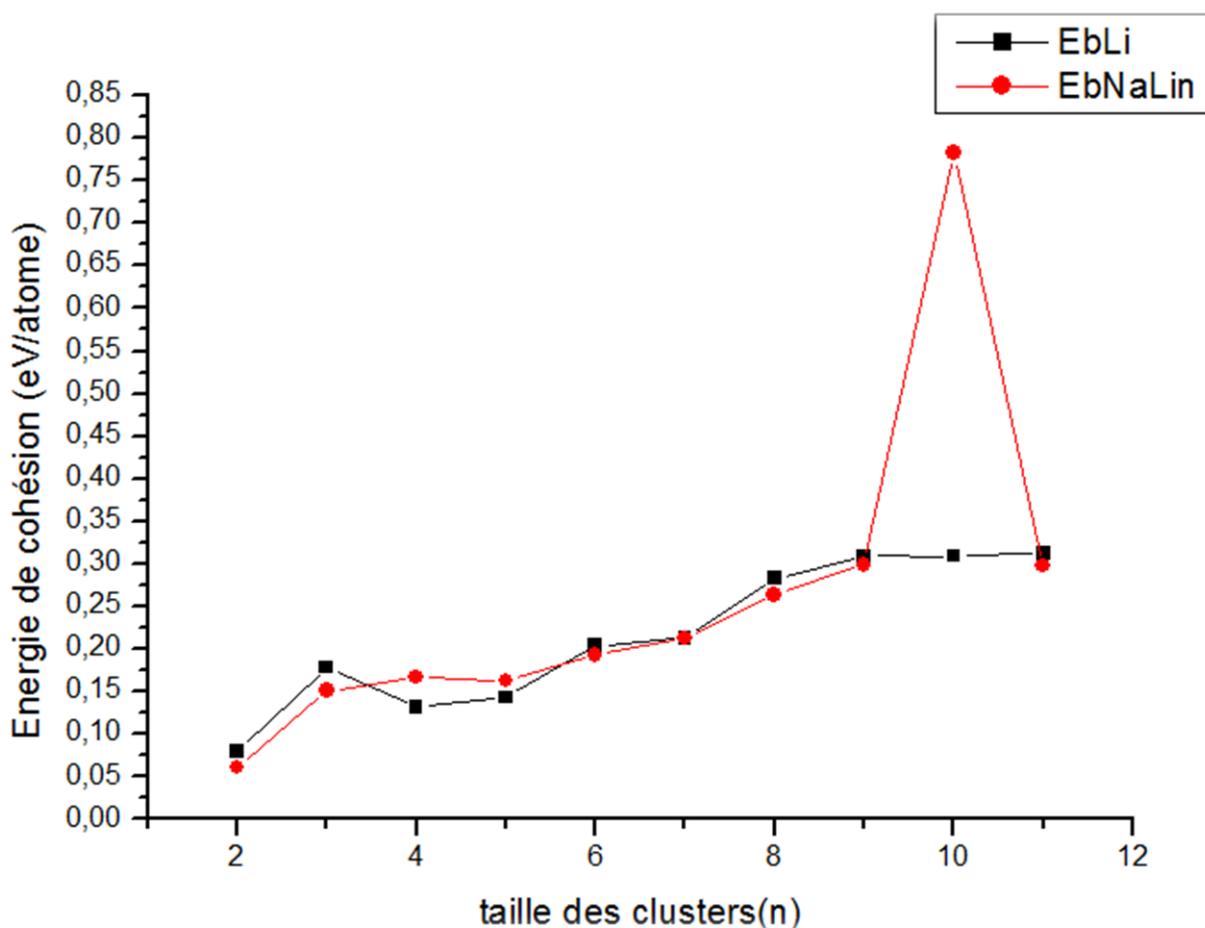


Figure (VII.2) : Représentation graphique des énergies de cohésion des clusters purs et dopés en fonction de la taille (n)

VI.2.2. Analyse des gaps HOMO-LUMO :

Dans cette partie, nous porterons notre intérêt sur l'étude de la différence d'énergie entre le plus haut niveau occupé et le plus bas niveau non occupé dans l'échelle des énergies de chacune des structures. Leur évolution en fonction de la taille des clusters sera également examinée. Les résultats sont toujours rapportés dans le tableau (VII.1).

Contrairement aux énergies de cohésion, l'allure de la courbe décroît à mesure que la taille (n) des clusters augmente. Nous constatons sur la figure ci-dessous que les clusters de taille n=3, 6 et 9 sont caractérisés par la plus grande largeur de gap. Ce qui signifie qu'ils sont moins réactifs et donc plus stables comparés à leurs proches voisins. Nous observons également un gap proche de zéro pour n=7 ce qui signifie que ce cluster présente un comportement métallique.

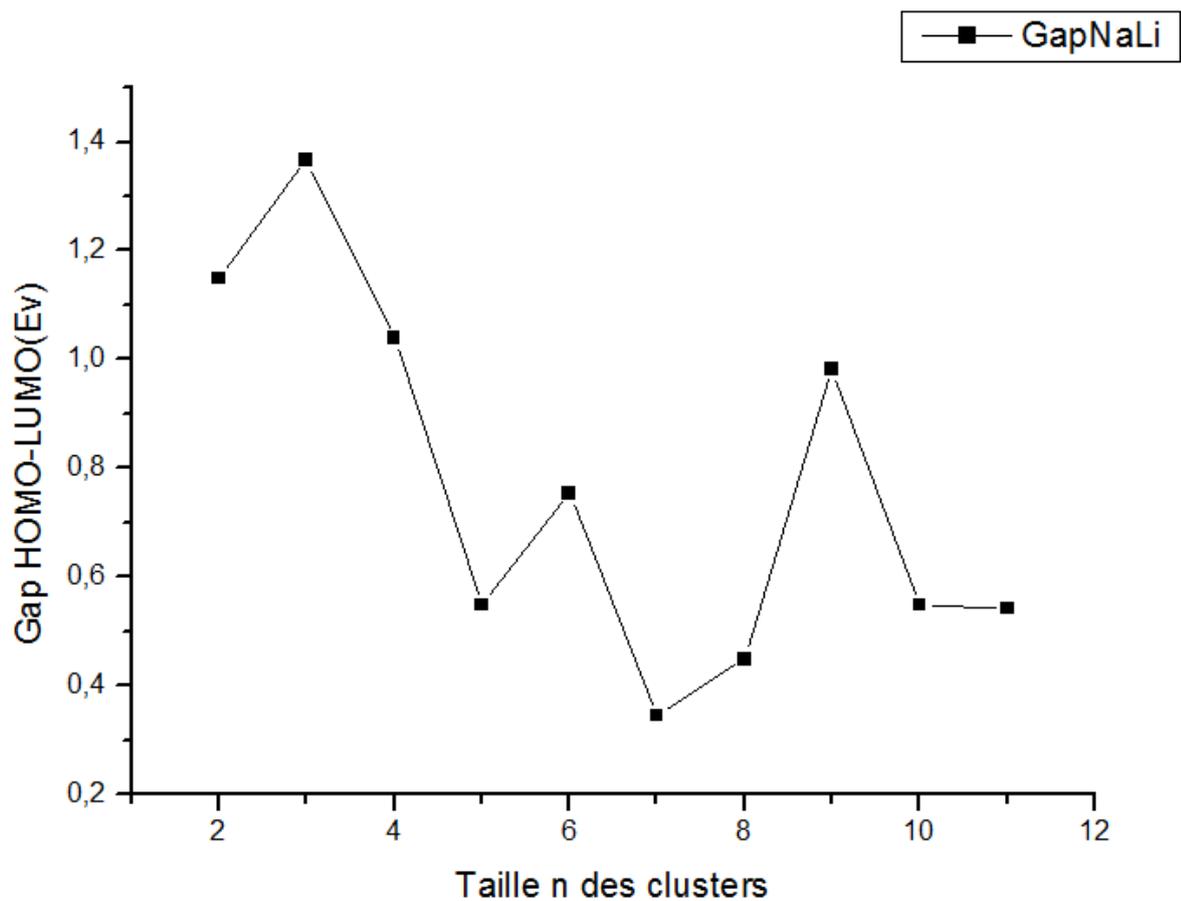


Figure (VII.3) : Représentation graphique du gap HOMO-LUMO en fonction de la taille (n) des clusters

Conclusion générale

Pour ce travail de master, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour étudier les propriétés structurales et électroniques de nanostructures de lithium pures et dopées de taille n allant de 3 à 12 atomes. Pour optimiser la géométrie, nous avons eu recours à une des méthodes de dynamique moléculaire intégrée dans le code de calcul SIESTA, celle du gradient conjugué.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude des clusters de lithium purs et à l'évolution de la stabilité des structures obtenues en fonction de leur taille. Dans cette partie nous avons remarqué que l'énergie de cohésion des clusters augmente avec la taille n contrairement aux valeurs du gap HOMO-LUMO qui décroissent quand la taille augmente.

Après avoir étudié les propriétés structurales et électroniques des clusters de lithium purs, nous avons étudié l'effet de l'insertion d'un atome de sodium sur les propriétés électroniques et structurales d'une part et sur leur stabilité d'autre part. Nous avons tout d'abord constaté que l'atome de sodium se mettait toujours en position périphérique. Nous avons également constaté une diminution de la stabilité des clusters de lithium dopés comparée à celle des clusters purs. Cette diminution est probablement liée à un transfert de charge entre le lithium et le sodium. Comme dans le cas du lithium pur, nous avons là aussi remarqué une augmentation de l'énergie de cohésion et une diminution du gap HOMO-LUMO quand la taille des clusters augmente.

Par ailleurs et dans les deux cas étudiés, les structures stables évoluent vers des configurations présentant un caractère métallique. Les structures les moins réactives ont été identifiées, elles sont généralement issues de configurations à nombre d'atomes réduit.

Ce travail a été réalisé dans le but d'apporter une explication au comportement des clusters de lithium purs et ceux dopés avec du sodium. Le but est également de mettre en évidence l'importance que peuvent avoir ces nanomatériaux dans diverses applications dans le domaine des nanotechnologies.

Aujourd'hui, le domaine des nanotechnologies présente un champ de recherche très vaste qui ne cesse d'attirer de plus en plus de chercheurs vu son importance et les résultats très prometteurs des recherches dont ils font l'objet. Durant ces dernières années, toutes les recherches

menées dans ce sens le sont dans le but de synthétiser des matériaux nouveaux pour des applications diverses et des buts très précis.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. HOHENBERG, W. KOHN: PHYS. REV. B 136. 864 (1969).
- [2] M. BORN, J.R. OPPENHEIMER, ANN. PHYS .87. 457 (1927).
- [3] D.R. HARTREE, PROC. COMBRIDGE PHILOS. SOC. 24, 89 (1928).
- [4] V. FOCK, Z. PHYS. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [5] L.H. THOMAS, PROC. CAMB. PHIL. SOS. 23, 542 (1927).
- [6] E.Z. FERMI, PHYS. 48,73 (1928).
- [7] W. HEISENBERG, Z. PHYSIK43, 172 (1927).
- [8] PUTITIN, A.A. (1990) CRYSTALLINE STRUCTURE OF THE CARBIDE Fe₇C₃. SOVIET JOURNAL OF SUPERHARD MATERIALS 12.
- [9] C. CHAUVIN, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE (2005).
- [10] W. KOHN ET L. J. SHAM, PHYS. REV. A 1133, (1965) 140.
- [11] D. VANDERBILT, PHYS. REV. B, 41 7892(1990).
- [12] J.C. PHILIPS, K.J. KLEINMAN, PHYS. REV., 116, 287 (1959)
- [13] G. HERRING, PHYS. REV., 57, 1169 (1940).
- [14] M.L. COHEN, J.R. CHELIKOWSKY, IN ELECTRON STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES
- [15] A. DAVIDOV, THEORIE DU SOLIDE (1980)
- [16] W. KOHN ET L. J. SHAM, PHYS. REV. A 1133, (1965) 140.
- [17] J.P. PERDEW, J. A. CHEVARY, S. H. VOSKO, K.A. JACKSON, M.R. PEDERSON, D.J. SINGH, AND C. FIOLHAIS, PHYS. REV. B 46, 6671 (1992).
- [18] P. PERDEW, S. BURKE AND M. ERNZERHOF, PHYS. REV. LET.77, 3865 (1996).
- [19] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys.64 (1992), 1045–1097.
- [20] J.P.Perdew et Y .Wang ; Phys. Rev. B 45 13-244 (1992).
- [21] P.E. Gill, W. Murray and M.H. Wright, Practical optimization. Academic, Londres (Royaume-Uni) (1981).
- [22] M.P. Teter, M.C. Payne and D.C. Allan, Phys. Rev. B 40 (1989), 12255– 12263.
- [23] M.J. Gillan, J. Phys. : Condens. Matter 689–7111 (1989).
- [24] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, A Primer in Density-Functional Theory,

- [25] Micael Oliveira, Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures: new developments and applications within a tome-dependent density functional theory framework, University of Coimbra, 2008.
- [26] N.Troullier and J.L. Martins, Phys Rev B 43, 1993-2006 (1991)
- [27] Sodium, its manufacture, properties and uses" de Marshall Sittig (1956)
- [28] K. Burke and friends, The ABC of DFT,
<http://dft.uci.edu/materials/bookABCDFT/gamma>.
- [29] Evans K.R (2009) – Lithium Resources: Are they adequate Symposium Speech Final, Lithium Mining
- [30] Erdman L.et Greadl T.E. (2011)- Criticality of Non-Fuel Minerals :A Review of Major Approaches and Analyses, Environmental Science & Technology.
- [31] <http://www.theodoregray.com/PeriodicTable/Stories/011.2/>
- [32] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium/>
- [33] O.F. Sankey and D.J. Niklewski, Phys. Rev. B 40, 3979 (1989).
- [34] S.Mahtout, «Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters », Thèse de Doctorat de l'Université A/Mira de Bejaïa (2007).