

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie Département  
de Génie des Procédés



## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

**Domaine : Génie de procéder**

**Filière : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie Procédés des Matériaux**

**Thème**

**Etude des propriétés structurales et électroniques des nanorubans  
de Graphene**

**Réalisée par :**

- **Abdellaoui Kenza**

**Soutenus devant le jury :**

Nom et prénom	Garde	université	
M <sup>f</sup> . Zamouche Abdelmalek	PR	Université de Bejaia	Président
M <sup>me</sup> . Aoudia Kahina	MCA	Université de Bejaia	Examinateur
M <sup>me</sup> . Mansouri Bahidja	MCB	Université de Bejaia	Encadreur

**Promotion 2022 /2023**

## Remerciements

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu 'ALLAH' le tout puissant de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma Promotrice M<sup>eme</sup> Mansouri Bahidja. Je la remercie de m'avoir encadrée, orientée, et conseillée.

J'adresse mes vifs remerciements à mes chères parents pour leurs soutien moral et financier ainsi leurs conseils, sans oublier également ma sœur SOUHIR et mes deux frères.

Un énorme merci pour mon chère mari qui m'as soutenu tout au long de mon parcours et qui a été patient et compréhensif avec moi .

Je remercie également mes amies Katia , Sabrine ,Souara , et a tout ceut qui on contribuer a ce travail .

## Dédicace

Je dédie ce travail a ma chère maman qui est pour moi la source de motivation , qui m'as toujours soutenue et encourager .

Je dédie également ce travail a mon cher papa qui a consacré sa vie pour la mienne , qui a toujours été la pour moi a me soutenir .

Ainsi qu'a ma sœur et mes chères amies qui on étaient toujours la pour moi .

## LISTE DES FIGURES

---

### Chapitre I: Généralité sur le système à la base de carbone.

**Figure I.1:** Les allotropes du carbone.

**Figure I.2 :** Le Fullerène C<sub>60</sub>.

**Figure I.3:** Structure du diamant.

**Figure I.4:** Graphite.

**Figure I.5:** Deux types de nanotubes

**Figure I.6 :** Graphène.

**Figure I.7:** Structure cristalline du graphène.

**Figure I.8:** Structure électronique du graphène.

**Figure I.9 :** La structure de bandes d'énergie du graphène isolé (calcul ab-initio).

**Figure 1.10:** Représentation de la surface de Fermi où se touchent les bandes électroniques du graphène.

**Figure I-11:** Illustration schématisée des principales configurations expérimentales pour la production du graphène.

**Figure I-12:** (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.

**Figure I-13:** Structure de bande 1D pour un nanoruban de type armchair.

**Figure I-14:** Structure d'un ruban armchair avec les sous-réseaux A et B. La largeur du ruban est L toutes les cellules unitaires contiennent N de types A et B.

**Figure I-15:** Structure de bande 1D pour un nanoruban de type zigzag.

### Chapitre II : Cadre théorique.

**Figure II-1:** Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

**Figure II- 2:** Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamental électronique et géométrique d'un système d'atomes.

**Figure II-4:** Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamental électronique par la résolution des équations de Kohn-Sham.

**Figure II-5:** Schéma de principe de la détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire

### Chapitre IV: Résultats et discussions.

**Figure IV-1 :** Structure de bandes du graphène obtenue par notre méthode de calcul.

**Figure IV-2 :** Structures géométrique d'un nanoruban de type armchaire.

**Figure IV-3:** Evolution de l'énergie de cohésion en fonction de la largeur.

**Figure IV-4:** Variation du gap HOMO-LUMO en fonction de la largeur.

**Figure IV-5 :** Structure cristallographique d'un nanoruban de type zigzag obtenu par translation de la maille conventionnelle suivant la direction  $oy$  .

**Figure IV-6:** Mailles élémentaires des nanorubans type zigzag étudiés.

**Figure IV-7:** Variation de l'énergie de cohésion en fonction de la largeur du nanoruban.

**Figure IV-8:** Evolution du gap HOMO-LUMO en fonction de la largeur.

## LISTE DES TABLAUX

**Le tableau I-1:** Présente une comparaison entre plusieurs méthodes de la préparation du graphène.

**Tableau IV-1:** Evolution de l'énergie de cohésion et du gap HOMO-LUMO en fonction de la largeur du nanoruban.

**Figure IV-6:** mailles élémentaires des nanorubans type zigzag.

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

## Chapitre I : généralité sur le système a la base de carbone.

Introduction .....	1
Les Allotropes du carbone.....	1
Les fullerènes .....	2
Le diamant.....	3
Le Graphite.....	3
Les nanotubes de carbone .....	4
Le grafene.....	5
La structure cristalline .....	5
Structure électronique .....	6
Propriétés du graphène .....	7
I-5-1 Propriétés électriques du graphène.....	7
I-5-2 Propriétés optiques .....	9
Méthodes de production du graphène .....	9
Applications du graphène.....	10
Le graphène nano ruban .....	13
a) Ruban type armchair .....	13
b) ruban type zigzag .....	15
Conclusion .....	15

## Chapitre II : Cadre théorique.

Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	17
Equation de Schrödinger .....	18
II-1-2-Densité électronique .....	19

II-1-2-1-Définition et propriétés.....	19
II-1-2-2-Densité de paire .....	19
II-1-3-Modèle de Thomas-Fermi .....	19
II-1-4-Formalisme mathématique .....	20
II-1-4-1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	20
II-1-4-2-Ansatz de Kohn et Sham .....	21
II-1-4-3 Résolution numérique des équations de K-S.....	24
II-1-5-Approximations .....	24
II-1-5-1- LDA ou approximation de la densité locale.....	25
II-1-5-2-GGA ou approximation des gradients généralisée.....	25
II-1-5-2-1-Description mathématique de l'échange en GGA .....	26
II-1-5-3-Au-delà de GGA.....	26
II-2-Les pseudopotentiels .....	27
II-3-Dynamique moléculaire ab initio .....	30
II-3-1-Détermination des structures d'équilibre.....	30
II-3-2 -Détermination de l'état fondamental électronique .....	31
II-4-Méthode des gradients conjugués .....	32
II-5-Principe de la dynamique moléculaire ab initio.....	34

### **Chapitre III : Code de calcul SIESTA.**

Le code-SIESTA .....	36
Introduction .....	36
Description du code SIESTA .....	36
Exécution Du Programme .....	37
Le Fichier D'entrée(FDF) .....	38
Applications du code SIESTA .....	38
Paramètres de simulation .....	38
Conclusion.....	40

## **Chapitre IV : Résultats et discussions.**

Introduction.....	41
Nanorubans de type armchair.....	41
Etude des nanorubans de type zigzag.....	45
Structure géométrique .....	45
Conclusion.....	49
Conclusion générales .....	53

# **Introduction générale**

# Introduction Générale

---

## Introduction Générale

La physique des matériaux est une science qui s'intéresse à l'étude des propriétés physiques et la prévision des caractéristiques qui peuvent être utilisées dans certaines applications dans les différents domaines de notre vie quotidienne. L'étude de telles propriétés nécessite la maîtrise d'outils théoriques et techniques tels que les codes de simulation.

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérats, dont au moins 50% des particules, dans la réparation numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présente des propriétés spécifiques d'échelle nanométrique. Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. Les nanotubes de carbone, vu leurs propriétés, électroniques, optique ... etc. exceptionnelles font partie d'une catégorie d'objets à part tant leur potentiel d'applications est très vaste.

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone repartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille, Le graphène est constitué d'une seule couche d'atomes de carbone. En termes simples le graphène est une couche mince de carbone pur. Il s'agit d'une seule couche d'atomes de carbone étroitement liée qui sont liées dans un treillis en nid d'abeille hexagonal. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles.

La théorie de base utilisée dans ce travail est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Qui donne de très bons résultats pour une grande variété de systèmes, est tout à fait adaptée. Il s'agit d'une approche statistique permettant d'obtenir une approximation de la distribution électronique autour d'un atome.

Nous avons choisi d'utiliser le code SEISTA qui emploie la DFT combinée avec les pseudo-potentiels. Ce code est caractérisé par son utilisation simple est rapide ainsi que par ces résultats précis dans le domaine de la physique des matériaux. Le code SIESTA présente un moyen rapide, exacte et moins coûteux pour la détermination des différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Dans ce travail nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques du graphène par l'utilisation du code Siesta. Nous l'avons divisé en quatre chapitres en plus d'une introduction Générale et une conclusion générale. Le premier chapitre contient une description du graphène ; sa définition, sa forme, ses propriétés et ses applications.

Le second chapitre est consacré à la représentation de la base théorique qui contient deux grandes théories : la DFT et les pseudo-potentiels

## **Introduction Générale**

---

Le troisième chapitre consacré à la description du code de calcul SESTA.

Dans le quatrième chapitre nous exposerons nos résultats avec une brève discussion. Ce travail s'achèvera par une conclusion générale.

# **Chapitre I : Généralité sur le système a la base de carbone.**

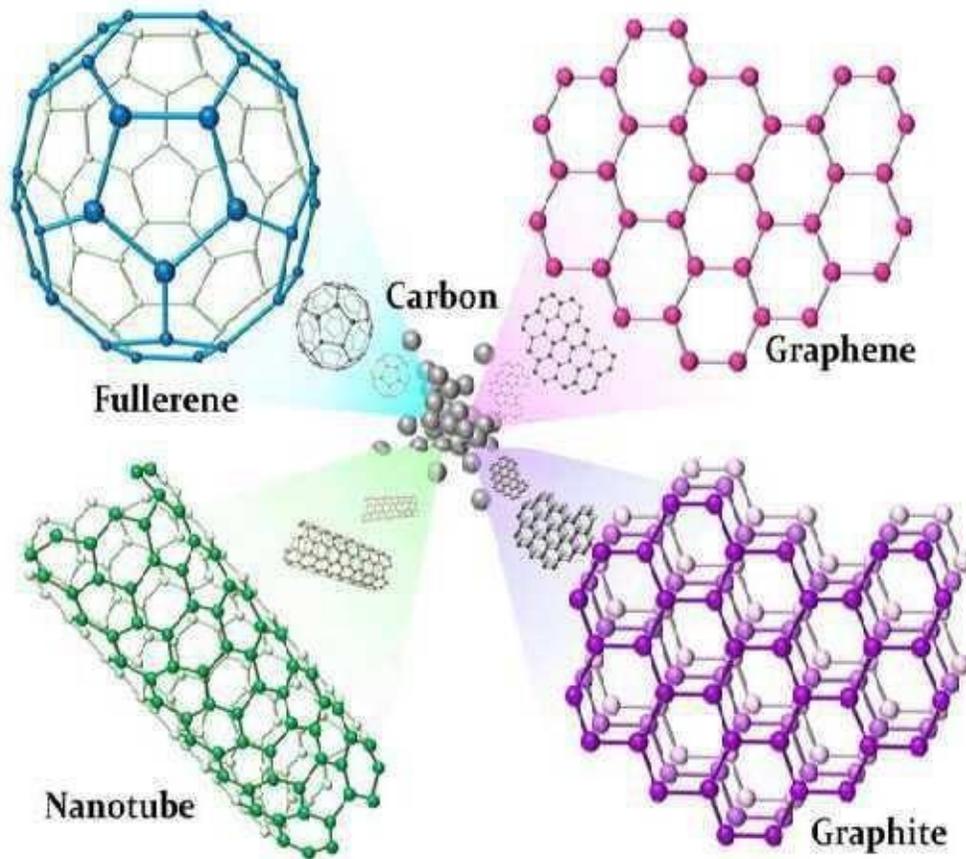
### Introduction

Le graphène par définition, est un cristal constitué d'une simple feuille d'atomes de carbone repartis régulièrement sur un réseau bidimensionnel hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue l'élément structurel de base des autres allotropies du carbone, comme le graphite dans nos mines de crayon, qui est un empilement régulier de feuilles de graphène, les fullerènes et les nanotubes de carbone – découverts respectivement en 1985 et 1991. Ces derniers sont obtenus en refermant une feuille de graphène comme un ballon de football ou en l'enroulant sur elle-même.

[1] Konstantin Novoselov et André Geim ont pu isoler, en 2004, un seul plan de graphène suffisamment large pour être identifié et caractérisé. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, grâce à ses propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Depuis 2004, ce matériau a fait l'objet de plusieurs études et travaux de recherches variées, des plus fondamentales aux plus appliquées. En effet, il possède une haute mobilité électrique supérieure à  $2.105 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , une bande interdite modulable (pour le cas d'une bicouche de graphène) et c'est un conducteur transparent [2] puisque, dans la région optique, il absorbe seulement 2.3% de la lumière. Il présente aussi une bonne flexibilité [3] et une excellente tenue mécanique, de plus sa conductivité thermique est dix fois plus élevée que celle du cuivre [4].

### Les Allotropes du carbone

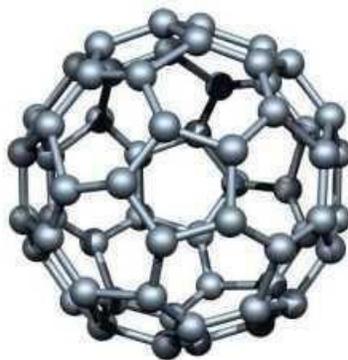
Le carbone, élément de base constituant le graphène, existe aussi sous d'autres formes allotropiques. Le graphite est une forme allotropique, qui consiste à un empilement de feuilles de carbone de structure hexagonale. Le diamant est une autre forme de carbone. Il existe aussi les fullerènes, dont le C<sub>60</sub> qui est une molécule sphérique constituée de 20 hexagones et 12 pentagones. Lorsqu'une feuille de graphène est enroulée il s'agit d'un nano tube de carbone.



**Figure I.1:** Les allotropes du carbone

### Les fullerènes

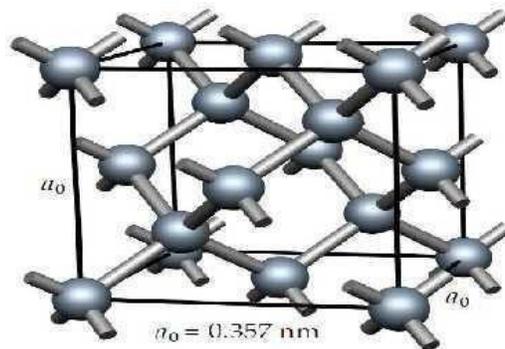
Le fullerène a été découvert en 1985 en faisant jaillir un arc électrique entre deux tiges de carbone dans un milieu partiellement composé d'hélium. Il existe plusieurs formes de fullerène C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, ... l'indice nous indique le nombre d'atomes de carbone dans la structure.



**Figure I.2:** Le Fullerène C<sub>60</sub>

### Lediamant

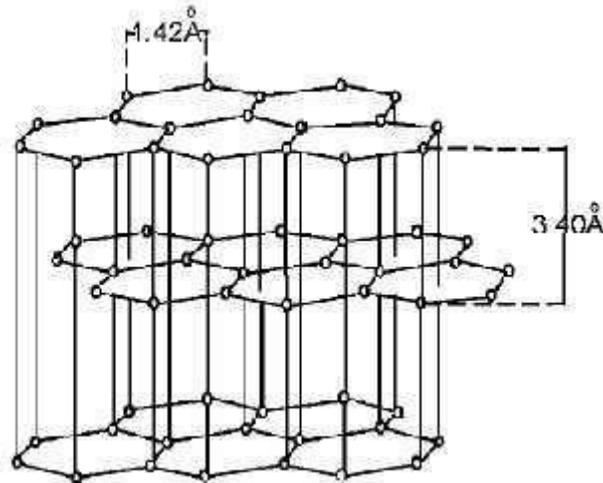
Le diamant qui est transparent dans le visible représente une autre forme allotropique de carbone, possède une conductivité thermique élevée et il est relativement dur par rapport à de nombreux matériaux. La structure du diamant se compose uniquement de l'élément Carbone, les atomes de carbone en position de tétraèdres réguliers stable qui forment la structure du diamant. Dans cette structure les atomes de carbone sont unis par des liaisons covalentes  $\sigma$ , chaque atome est lié par une liaison aux quatre atomes voisins les plus proches **voir figure I.3**. Les deux atomes de carbone sont liés d'une façon tétraédrique aux positions  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . La distance des deux atomes de carbone voisins est de  $1.545 \text{ \AA}$ . La taille des atomes de carbone conduit à des liaisons courtes, ainsi qu'au chevauchement des orbitales d'électrons de deux atomes de carbone adjacents. Le diamant est un semi-conducteur avec une large bande interdite indirecte de  $5.47 \text{ eV}$  [7].



**Figure I.3:** Structure du diamant.

### Le Graphite:

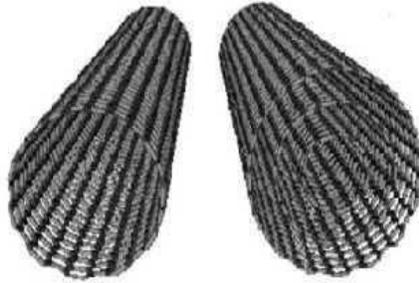
Le carbone peut aussi cristalliser dans une structure graphite représentée dans la **figure I.4**. La distance entre deux atomes de carbone liés est alors d'environ  $140 \text{ pm}$ , et la distance entre plans est de  $335 \text{ pm}$ . Elle se constitue de feuilles hexagonales d'atomes de carbone.



**Figure I.4:** graphite

### **Les nanotubes de carbone**

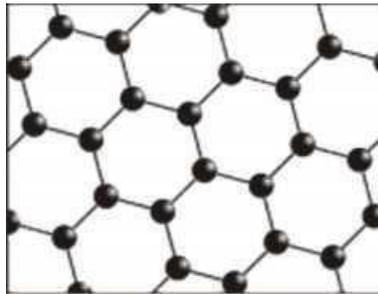
Les scientifiques examinent la possibilité de produire des nanotubes de carbone dont la paroi a l'épaisseur d'un atome, en vue de leur utilisation en nanoélectronique, les matériaux nano-composites et les piles à combustibles. Ils présentent des propriétés mécaniques et électriques inhabituelles. Étant creux, ils peuvent encapsuler diverses substances organiques ou inorganiques. On peut aussi s'en servir comme conducteurs ou semi-conducteurs selon leur structure. Ces matériaux de forme unidimensionnelle de carbone ont été découverts vers l'année 1991. Le premier nanotube a été découvert avec des parois contenant plusieurs couches de carbone appelé carbone nanotube multi-parois MWCTNs (multi-wall carbon nanotubes). Plus récemment un autre type de nanotube a été découvert avec une seule paroi appelé SWCTNs (Single-wall carbon nanotubes).



**Figure I.5:** Deux types de nanotubes de carbone, SWCNT et MWCNT

### Le graphène:

Le graphène est une couche bidimensionnelle (**2D**) de carbone composée uniquement d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  arrangés en hexagone, à la façon d'un motif de nid d'abeille. En d'autres mots, il s'agit d'une feuille de carbone d'un seul atome d'épaisseur. Celle-ci est à la base de toutes les formes graphitiques, car son motif 2D de base peut adopter plusieurs structures différentes dont chacune possède des propriétés uniques tout aussi intéressantes.

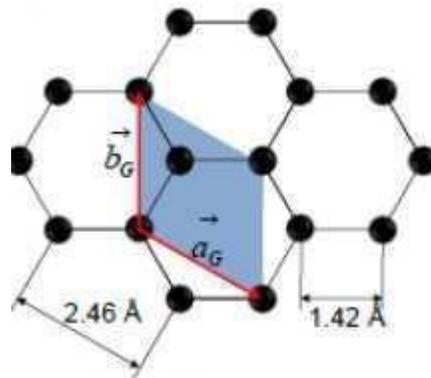


**Figure I.6:** Graphène

### La structure cristalline

Isolé pour la première fois en 2004 par Novoselov avec Geim [11], le graphène est un arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau en nid d'abeilles (**Figure 2.1a**). L'isolement a été effectué en utilisant la technique d'exfoliation mécanique à l'aide d'un ruban adhésif à partir d'un échantillon de graphite. La

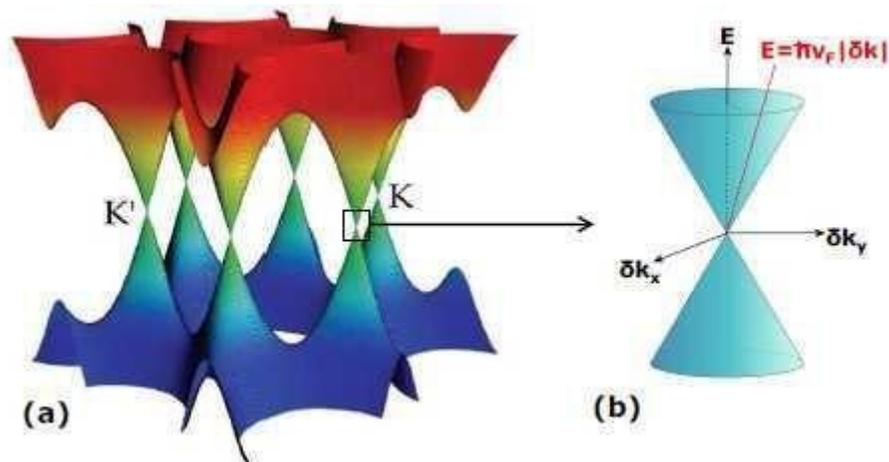
structure cristallographique du graphène est constituée d'une cellule unitaire hexagonale avec deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de  $120^\circ$ . La distance entre atomes de carbone est  $1.42 \text{ \AA}$  et les normes des vecteurs de base ( $\vec{a}_G, \vec{b}_G$ ) du réseau  $a_G$  sont exprimées par:  $a_G = b_G = 2,46 \text{ \AA}$  [12].



**Figure I.7:** Structure cristalline du graphène

### Structure électronique

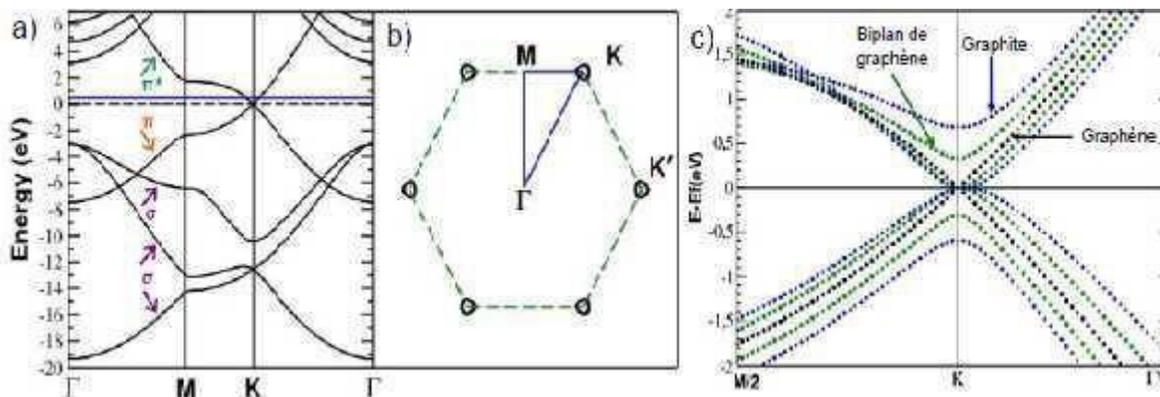
La structure de bandes d'énergie du graphène a été calculée pour la première fois en 1947 par Wallace [13]. Dans ses calculs, il a négligé l'interaction entre plans de carbone et supposé que la conduction se produit exclusivement dans le plan de carbone. Enfin, il a montré que ce matériau (appelé graphène par la suite) possède un comportement semi-métallique.



**Figure I.8:** Structure électronique du graphène.

D'autre part, les calculs «ab-initio» développés beaucoup plus tard par Varchon et al. [11], ont permis d'obtenir la structure de bandes du monoplan de graphène isolé (Figure 1.9a). Au point de haute symétrie K de la zone de Brillouin (point de Dirac), les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  se touchent à un niveau de Fermi (0 eV), (ligne tiret en noir) et la relation de dispersion  $E(k)$  est linéaire ( $E$ : énergie et  $k$ : module du vecteur du réseau réciproque). La caractéristique importante du graphène est la forme linéaire de la relation de dispersion. La figure 1.9c montre la structure de bandes pour le cas du graphène (courbe noire), biplan de graphène (courbe verte) et graphite (courbe bleue). Dans le cas du biplan de graphène et du graphite, la relation de dispersion est parabolique au point K et il existe un écart entre les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ , plus bas pour le biplan de graphène (~0.33 eV) que pour le graphite (~0.70 eV) [15].

Figure I.9 : La structure de bandes d'énergie du graphène isolé (calcul ab-initio). [15]



**Figure I.9:** La structure de bandes d'énergie du graphène isolé (calcul ab-initio).

### Propriétés du graphène

C'est un matériau possédant des propriétés intéressantes telles que son excellente conductivité électrique et thermique et ses propriétés optiques.

#### I-5-1 Propriétés électriques du graphène:

Les matériaux sont souvent décrits comme étant des conducteurs, isolants ou semi-conducteurs. Ils se différencient par l'aspect de leurs bandes de valence et de conduction. La bande de valence possède les électrons qui assurent la stabilité du matériau en termes de voisinage atomique localisé. Par contre les électrons de la bande de conduction participent intrinsèquement à la conduction électrique au sein du matériau. Ces deux bandes sont séparées par un écart 'gap' qui correspond à une zone interdite aux électrons. Comme le montre la figure 1.4, les conducteurs

possèdent une bande de valence pleine chevauchant la bande recondution on partiellement remplie, par contre les isolants et les semi-conducteurs possèdent une largeur de bande 'bandgap'. Dans le cas des semi-conducteurs la largeur de bande est inférieure ou égale à 1 eV, une augmentation de la température permet de faire passer les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant ainsi un espace vide nommé trou. (Fuhrer.)

Le graphène est considéré comme étant un matériau 2D de type semi-conducteur. Contrairement aux autres semi-conducteurs, il ne possède aucune bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction (Zero-band Gap). Ses deux bandes sont représentées par des cônes dits les cônes de Dirac, ou ils se rejoignent en un point précis, nommé point de Dirac au niveau de Fermi. Il est possible de modéliser la surface de Fermi comme montré en figure 1.5 afin de pouvoir observer ce phénomène.

[16]

Cette surface de Fermi est l'énergie frontière entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans le cas du graphène, la surface de Fermi est constituée de six cônes doubles dont les intersections se nomment point de Dirac. Cette structure particulière au graphène, implique que le mouvement des électrons sur sa surface se fait d'une toute autre manière, les électrons ne sont plus représentés de manière individuel mais plutôt comme étant un groupe d'électrons communément appelé Fermi ou de Dirac interagissant ensemble. De ce fait, ces particules peuvent voyager sur la surface 2D du graphène de manière balistique à une vitesse relativiste. Ainsi, la mobilité des électrons peut atteindre une valeur de  $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  avec une résistivité de feuille inférieure à celle du cuivre de  $10^{-6} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-1}$ . [16]

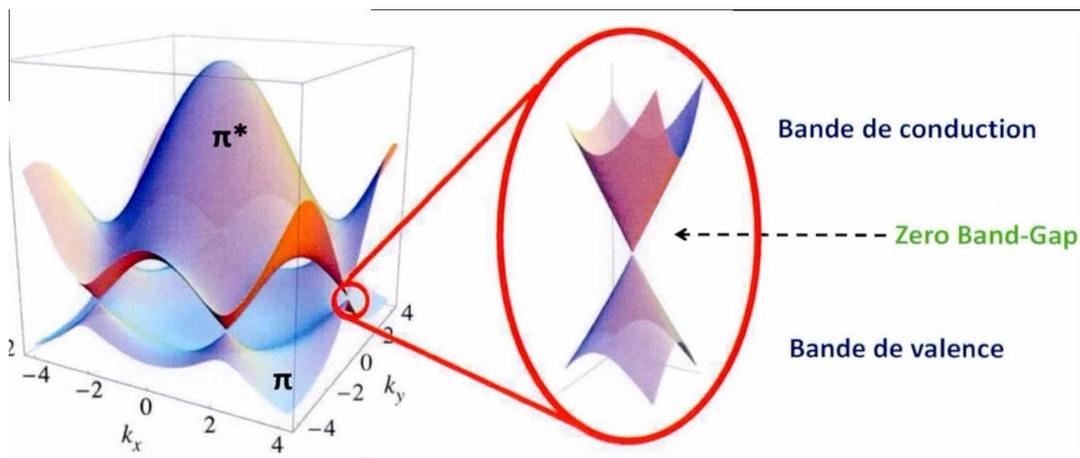


Figure 1.10: Représentatif de la surface de Fermi où se touchent les bandes électroniques du graphène.

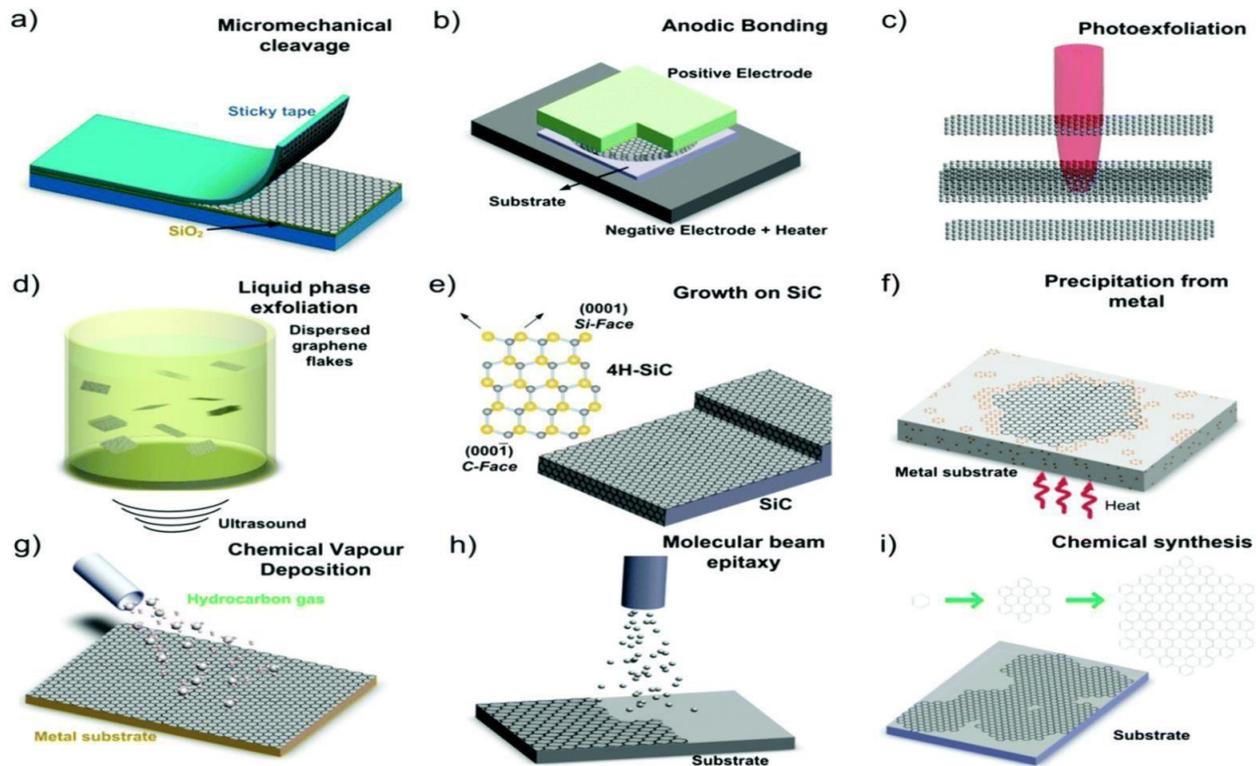
### **I-5-2 Propriétés optiques**

Le graphène étant non seulement très conducteur, mais aussi extrêmement rigide, avec une résistance à la traction de plus de 130 GPa, il présente une autre propriété attrayante, qui est sa haute transparence optique. Ce matériau étant constitué d'une couche mince d'atome de carbone, les photons peuvent passer facilement à travers sa maille. Il absorbe 2,3% de la lumière blanche incidente et 2,8% de la lumière verte. Ceci est une conséquence liée à la structure de bande conique particulière du graphène avec une structure électronique de faible énergie tel que discuté plutôt. [17]

### **Méthodes de production du graphène**

Pour produire le graphène on a les principes de configuration d'un graphène sont:

- a) clivage micromécanique.
- b) la liaison anodique.
- c) Photoexfoliation.
- d) liquide d'exfoliation de phase.
- e) la croissance de SiC, ce qui laisse une surface riche en C formant graphène.
- f) la précipitation à partir de carbone contenant le substrat métallique.
- g) procédé CDH) moléculaire d'épitaxie de faisceau, les sources de carbone différentes et des substrats (à savoir SiC, Si, etc.) peuvent être exploitées.
- h) la synthèse chimique en utilisant du benzène comme blocs de construction.



**Figure I-11:** Illustrations schématiques des principales configurations expérimentales pour la production du graphène.

### Les différentes méthodes de préparation du graphène

Les procédures ont été proposées pour la préparation du graphène, la méthode est seulement applicable à l'échelle du laboratoire. Le graphène est constitué d'une seule couche d'atomes de carbones organisés en nid-d'abeilles hexagonal  $\text{sp}^2$ . [18]

**Letableau I-1:** suivant présente une comparaison entre plusieurs méthodes de la préparation du graphène

<b>Les méthodes</b>	<b>Les avantages</b>	<b>Les Inconvénient</b>	<b>La qualité du Graphène</b>
Oxyde de graphène (méthode de Humeurs) (Marcano et al. 2010)	Production à Grande échelle.	Coûteuse et nuisibles.	Production en masse des matériaux à base de graphène. Qualité moyenne de la déposition des couches du graphène.
Exfoliation micromécanique de graphite (scotch tape) (Geimet Novoselov, 2007; Ruiz-García et al., 2014a).	Extrêmement utile pour des études fondamentales	Inapplicable pour la production au niveau industriel	Conduire à des couches simples et de hautes qualités de graphène.
Exfoliation par irradiation de graphite (Hernandez et al. 2008)	Une alternative efficace pour la production au niveau industriel	Limiter à la préparation des composites à base du graphène	La production uniforme des nano feuilles du graphène (NSG) n'est pas assuré.
Dépôt chimique en phase vapeur (Kim et al. 2009; Li et al. 2009)	Pour le moment, offre la meilleure fabrication du graphène	La fabrication du matériau prend beaucoup, ainsi des équipements coûteux sont nécessaires.	La meilleure méthode, un contrôle précis des nombres de couches du graphène et un bon contrôle de la taille du Graphène.

### **Applications du graphène**

Ces derniers temps, la communauté scientifique s'est rendu compte que le matériau de l'avenir est le graphène par excellence. Ce dernier peut être considéré comme le matériau le plus résistant et le plus mince au monde, aussi il a une meilleure conduction de l'électricité et de la chaleur. En outre, il n'est pas épais que d'un seul atome, en plus il est le matériau le plus dur du monde et à la fois le plus flexible. C'est un candidat potentiel pour diverses applications et technologies dans l'avenir. Voici quelques applications probables dont on peut employer le graphène :

#### ✓ **Batteries:**

Le temps de charge limité des batteries représente une contrainte majeure et un problème sérieux des dispositifs, étant donné qu'elles ont constamment besoin d'être rechargées. Récemment, des ingénieurs de l'université de NORTHWESTERN ont découvert que les anodes en graphène conservaient beaucoup mieux l'énergie que les anodes de graphite avec un temps de chargement jusqu'à 10 fois plus rapide.

#### ✓ **Cellule d'énergie:**

En 2013, il a été constaté que le graphène pourrait alimenter les cellules solaires et remplacer le platine (un élément de base dans de telles applications mais de coût très cher). Il possède une conductivité catalytique nécessaire pour exploiter et transformer l'énergie solaire d'une façon optimale.

#### ✓ **Circuits informatiques:**

Dans l'objectif de pouvoir remplacer le silicium par le graphène dans les puces informatiques et par conséquent dans les circuits informatiques, des chercheurs sont intéressés par l'électronique à base de graphène qui s'est avérée très intéressante. Les travaux sont en phase d'essai mais le désavantage majeur est que les méthodes employées restent coûteuses.

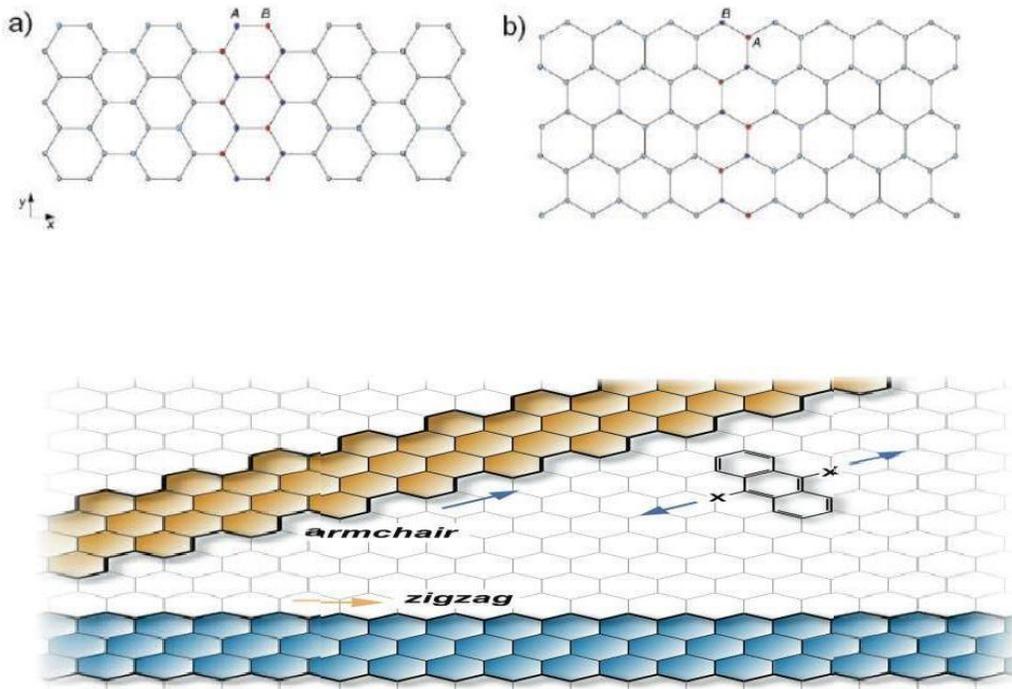
#### ✓ **Smartphone:**

Le graphène peut être considéré comme une alternative pour la fabrication des smartphones. Il pourrait être utilisé pour la création de dispositifs mobiles incassables. Les utilisateurs pourront ainsi tordre et plier leur téléphone à volonté.

### Legraphèneenanoruban

Les nano rubans de graphène sont obtenus en "découpant" un feuillet de graphène selon une direction particulière. De nombreuses méthodes existent pour effectuer cette opération. La relation de dispersion électronique des rubans de largeur inférieure à  $100\text{nm}$  est dominée par les effets de confinement 1D. La structure de bande dépend aussi fortement de la direction suivant laquelle le feuillet a été découpé, et donc de la configuration des atomes de carbone à ses bords. Il existe deux types de configuration de bords "armchair" et "zigzag".

Dans la coupe zigzag on retrouve au bord successivement des atomes A et B alors que dans la coupe armchair un bord ne contient que des atomes A et l'autre bord ne contient que des atomes B. Ces deux configurations résultent d'une différence de  $30^\circ$  de l'axe de découpe du plan de graphène. Voir figure 7 :

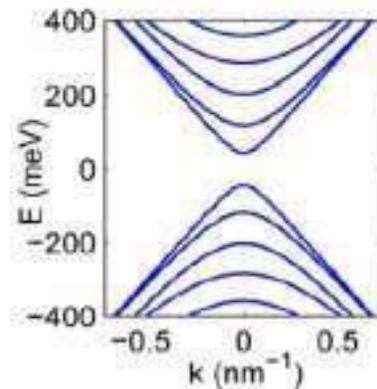


**Figure I-12** (a) Structure cristallographique d'un ruban de type "armchair", (b) Structure cristallographique d'un ruban de type zigzag. Les atomes non équivalents de la maille élémentaire sont référencés A et B

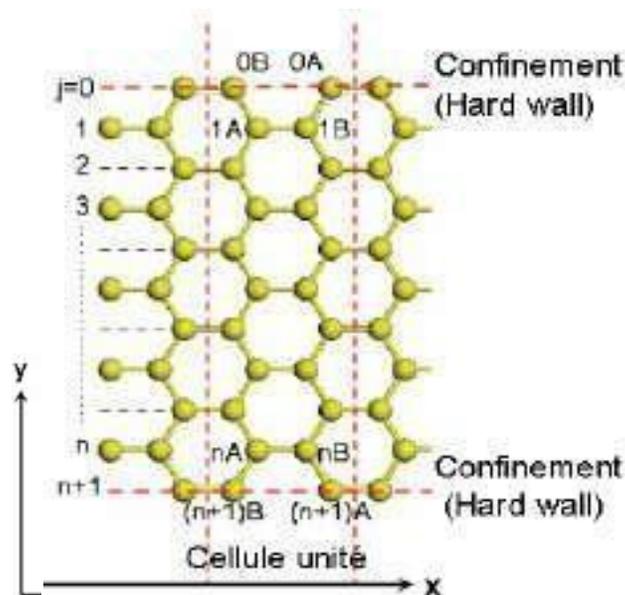
#### a) Ruban de type armchair

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que les nanorubans de type armchair sont semi-conducteurs avec un écart d'énergie proportionnel à l'inverse de la

largeur du GNR [20], Les expériences montrent que les écarts d'énergie diminuent avec la largeur. Des études selon lesquelles les nanorubans de graphène à orientation contrôlée des bords ont été fabriqués par lithographie en utilisant la microscopie à balayage, montrent qu'il existe des écarts d'énergie allant jusqu'à 0,5 eV dans un ruban de type armchaire de 2,5 nm de largeurs



**Figure 1-13** Structure de bande 1D pour un nanoruban de type armchaire



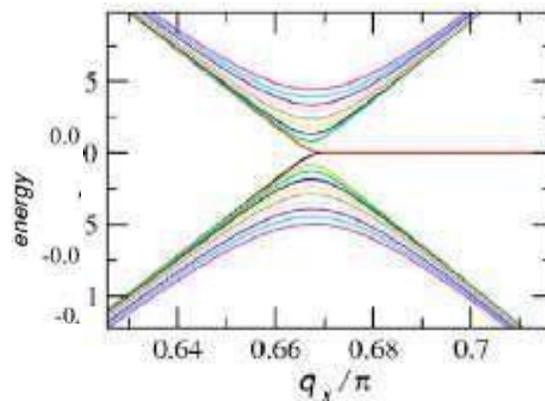
**Figure 1-14** Structure d'un ruban armchaire avec les deux sous-réseaux A et B. la largeur du ruban est  $L$  toutes les cellules unitaires contiennent  $N$  de types A et B.

Malgré la bonne description des propriétés électroniques obtenues par le modèle des liaisons fortes limitées aux premiers voisins du graphène 2D, quelques caractéristiques particulières liées principalement aux effets de la configuration des bords des nanorubans, ne peuvent être décrites par ce modèle. En effet, la distorsion qui affecte la longueur des liaisons carbone-carbone sur les

bords de l'échantillon et les effets dus aux interactions avec les atomes voisins d'ordres supérieurs, modifient les propriétés électroniques des nanorubans de type "armchaire". Des termes supplémentaires doivent être pris en compte dans le modèle des liaisons fortes pour s'accorder aux simulations ab-initio.

### b) Ruban type zigzag

Les nanorubans en zigzag sont différents de ceux de type « armchaire ». Les premiers ont un comportement métallique, ou la bande de conduction et la bande de valence se recouvrent au voisinage du niveau de Fermi, et présentent des bords polarisés en spin, et un couplage antiferromagnétique entre les moments magnétiques des atomes de carbone observé proximité des bords.



**Figure I-15** Structure de bande 1D pour un nanoruban de type zigzag I-10

## CONCLUSION

L'étude théorique sur le graphène et les nanorubans montre qu'ils possèdent des propriétés électroniques et magnétiques très différentes et cela est dû sans aucun doute à leurs structures géométriques différentes et le degré du confinement. Les propriétés physiques de ces systèmes sont liées étroitement à leurs structures géométriques et leurs tailles, ce qui les rendent de très bons candidats pour des applications technologiques de pointe dans divers domaines, comme la miniaturisation des composants électroniques, dans le domaine de la spintronique et autres. Par ailleurs, l'avancée remarquable dans le formalisme théorique et les moyens de calcul permettent aussi de lever le voile sur une multitude de propriétés ignorées jusqu'alors. Dans ce chapitre, nous avons présenté plusieurs résultats liés aux nanorubans qui montrent que ce domaine est très récent et prometteur. Les nanorubans de graphène possèdent des propriétés semi-conductrices et peuvent être une alternative technologique aux semi-conducteurs de silicium. Grâce à ces propriétés exceptionnelles, cette découverte permettra à l'humanité d'avancer dans le domaine électronique, informatique et mécanique.

## Références bibliographiques

- [1] La Science au présent 1999 « Des gouttes comme des billes » ; « Un petit mystere de la vie quotidienne resolu » ,
- [2] R. R. Nair, P. Blake, a N. Grigorenko , K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and a K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
- [3] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- [4] A. a Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- [5] L.-C. Cheng, X. Jiang, J. Wang, C. Chen, et R.-S. Liu, « Nano–bio effects: interaction of nanomaterials with cells », *Nanoscale*, vol. 5, no 9, p. 3547,
- [6] Philipp WAGNER, « Modélisation du graphène avec les techniques ab initio », UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES, France, 2013
- [7] C. Kittel et J. F. Masi, « *Introduction to Solid State Physics* », *Phys. Today*, vol. 7, no 8, p. 18-19, août 1954
- [8] X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier, et M. S. Dresselhaus, « Grapheneedges: a review of their fabrication and characterization », *Nanoscale*, vol. 3, no 1, p. 86-95, 2011.
- [9] F. Xia , T. Mueller, Y. Lin, A. Valdes-Garcia, et P. Avouris, « Ultrafast graphene photodetector », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no 12, p. 839-843, déc. 2009.
- [10] A. Eatemadi *et al.*, « Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no 1, p. 393–393, 2014.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and a aFirsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [12] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, and K. Heinz, *Surf. Rev. Lett.* **6**, 1129 (1999).
- [13] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947) .
- [14] M.I. Katsnelson , *MaterialsToday*, 10, 20, (2007)

## Références bibliographiques

- [15] F. Varchon, Thesis: Propriétés Electroniques et Structurales Du Graphène Sur Carbure de Silicium, Université Joseph Fourier, 2008.
- [16] (Castro Neto *et al.* , 2009; Geim et Novose lov, 2007; Novoselov *et al.* , 2005; Wa ll ace, 1947)
- [17] (Nair *et al.* , 2008)
- [18] Zakariae BOUSSABOUN Synthèse et caractérisation de nano composites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure UNIVERSITÉ DU QUÉBEC 2016.
- [19] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, A. K. Tyagi et Baldev Raj. Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces contain63 ing ribbons and edges. *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 7, page 075418, Aug 2005.
- [20] Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E. (2006). "Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons". *Nano Letters*. 6 (12): 2748– 54. *Bibcode*:2006NanoL...6.2748B. *doi*:10.1021/nl0617033. *PMID* 17163699.
- [21] Poumirol 2010b] Jean-Marie Poumirol, Alessandro Cresti, Stephan Roche, Walter Esco\_er, Michel Goiran, Xinran Wang, Xiaolin Li, Hongjie Dai et Bertrand Raquet. Edge magnetotransport \_ngerprints in disordered graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 4, page 041413, Jul 2010.
- [22] [Zheng 2007] Huaixiu Zheng, Z. F.Wang, Tao Luo, Q. W. Shi et Jie Chen. Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 16, page 165414, Apr 2007.
- [23] [Peres 2006] N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto et F. Guinea. Conductance quanti-zation in mesoscopic graphene. *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 19, page 195411, May 2006.

## **Chapitre II : Cadre théorique.**

### II-1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L.Thomas et E.Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de P.Hohenberg, W.Kohn et L.Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock [1-3] et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (ou  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [4]. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps [5] (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste.

En 1998, Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité .

### II-1-1 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger [6], et qui s'écrit :

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

où H est l'hamiltonien moléculaire et  $\Psi$  la fonction d'onde.

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés  $i$ ) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger[4]. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera  $E_H$ ). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$HT = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_H \right] T = ET \quad 2-2$$

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

$$HT = [T + V_{ext} + U] = ET \quad 2-3$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de

Slater; c'est le cas de la méthode Hartree-Fock [1-3]. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

### II-1-2-Densité électronique

#### II-1-2-1-Définition et propriétés

La probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume  $d\vec{r}$  centré sur la position  $\vec{r}$  s'exprime comme :

$$n(\vec{r})d\vec{r}$$

où  $n(\vec{r})$  est la densité de probabilité électronique qui est définie comme :

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad 2-4$$

La densité de probabilité possède notamment deux propriétés importantes :

$$n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$$

#### II-1-2-2-Densité de paire

La densité de paire est la probabilité de trouver simultanément 2 des N électrons du système dans les éléments de volume  $d\vec{r}$  et  $d\vec{r}'$  et est notée  $P_2(\vec{r}, \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'$

$$P_2(\vec{r}, \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' = N(N-1) \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}'_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}'_2 \dots d\vec{r}_N \quad 2-5$$

### II-1-3-Modèle de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par L. Thomas et E. Fermi en 1927 [7]. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque  $h^3$  de volume [6-7] ( $h$  étant la constante de Planck).

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3} P^3(\vec{r}) \quad 2-6$$

La résolution de cette équation et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) r^3 dr \quad 2-6$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) r^3 dr + \int V_{\text{ext}}(r) n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad 2-7$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac en 1930[8].

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique[9] :

$$T_W[n] = \frac{1}{8m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} dr \quad 2-8$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire[10].

## II-1-4-Formalisme mathématique

### II-1-4-1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964[11].

**Premier Théorème** : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , le potentiel  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité  $n_0(\mathbf{r})$  de la particule dans son état fondamental

**Second Théorème** : Il existe une fonctionnelle universelle  $E[n]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Pour chaque  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $n(\mathbf{r})$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $n_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental.

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle  $[n]$  et en particulier l'expression de l'énergie cinétique  $T[n]$ . En effet, il n'est pas possible, pour un système de  $N$  électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

### II-1-4-2-Ansatz de Kohn et Sham

« Si vous n'aimez pas la réponse, modifiez la question. »

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en 1965 un ansatz (figure 1) qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe[12].

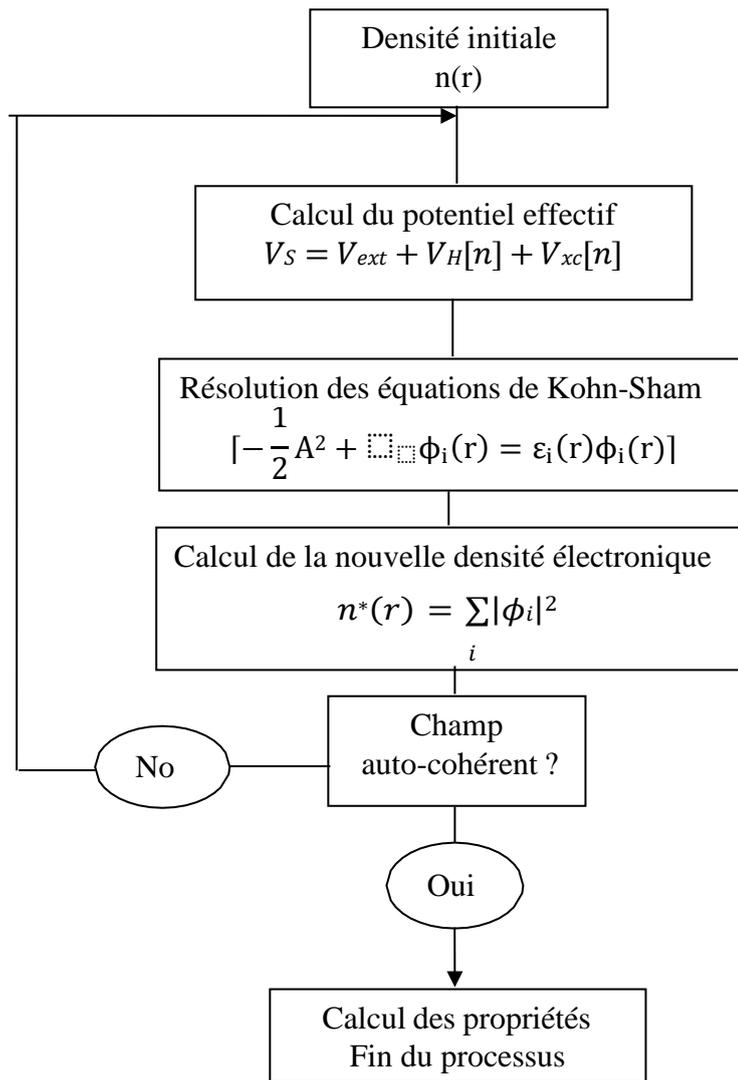
Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme :

$$E_H[n] = F[n] + \int V(r)n(r)dr \quad 2-9$$

par l'expression suivante :

$$E[n] = T_S[n] + V_S \quad 2-10$$

où  $T[n]$  est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et  $V_S[n]$  le potentiel dans lesquelles électrons se déplacent.



**Figure1** : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

La densité électronique  $n(r)$  est strictement égale à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe  $V_S[n]$  est défini comme :

$$V_S = V + U + (T - T_S) \quad 2-11$$

C'est-à-dire si celui-ci inclut la correction à l'énergie cinétique suite à l'ansatz de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_S(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad 2-12$$

La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales  $\phi_i(\mathbf{r})$  qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$n_S(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad 2-13$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_S = V + \int \frac{n_S(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{KC} [n_S(\mathbf{r})] \quad 2-14$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel de Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham .

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité , etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit self-consistent field (ou méthode du champ auto-cohérent): en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de

densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

### II-1-4-3 Résolution numérique des équations de K-S

L'ansatz de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad 2-15$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi trois types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT [13]. L'une est purement conceptuelle et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres  $\epsilon_i$  obtenues après résolution [13]. Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations; il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudopotentiel). Ces deux approches seront décrites ci-dessous.

### II-1-5-Approximations

Comme décrit plus haut, la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

### II-1-5-1- LDA ou approximation de la densité locale

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_x[n] = \int n(r) s_{xc}[n] dr \quad 2-16$$

où  $s_x[n]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction  $s_x[n]$  peut être décomposée en une contribution d'échange  $s_x[n]$  et de corrélation  $s_c[n]$  :

$$s_x[n] = s_x[n] + s_c[n] \quad 2-17$$

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, in fine d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

### II-1-5-2-GGA ou approximation des gradients généralisée

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int (r) c_{xc}[n_\alpha, n_\beta, \nabla_\alpha, \nabla_\beta]^3 r \quad 2-22$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des

résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88)[20], PW (Perdew-Wang)[21]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88)[22], P86 (Perdew86)[23] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)[24] sont construites de cette manière.

### II-1-5-2-1-Description mathématique de l'échange en GGA

Dans l'approximation GGA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$E_x^{GG}[n] = \int n(r) c_x^{hom}[n(r)] f(\zeta) d^3r \quad 2-23$$

où  $c_x^{hom}$  est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons et  $f(\zeta)$  un facteur d'amélioration (en anglais enhancement factor) avec  $\zeta$  la variable sans dimension

$$\zeta = \frac{|An|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 n^{5/3}} \quad 2-24$$

### II-1-5-3-Au-delà de GGA,

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le Laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de fonctionnelle m-GGA, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke[25]. Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenu par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock[26]. Les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides, on parle alors de fonctionnelles H-GGA (hybrid-GGA functional). La détermination du pourcentage

d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP représentait ainsi 80% d'utilisation sur la période 1990-2006 [27]. Les fonctionnelles HM-GGA (Hybrid-Meta GGA functional) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le laplacien de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95[25].

### II-2-Les pseudopotentiels

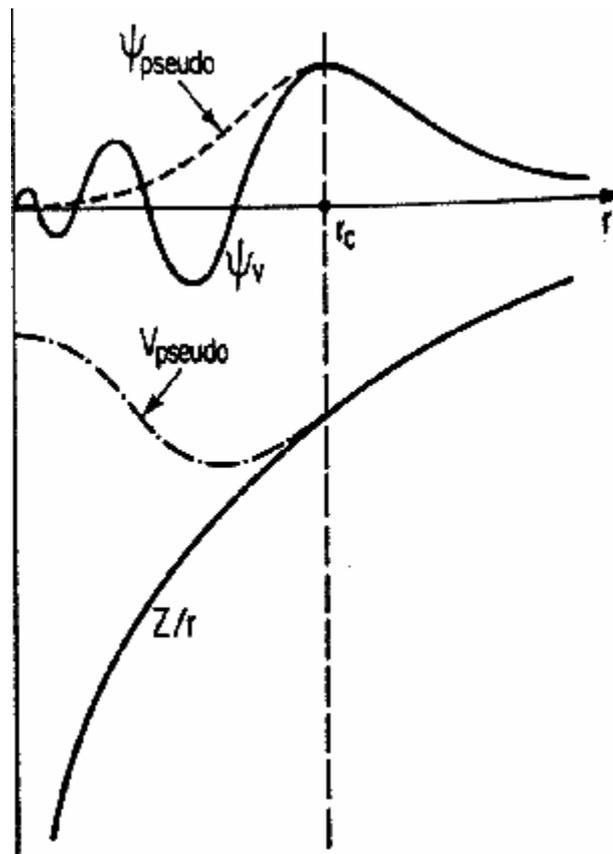
A l'aide des concepts développés dans la première partie de ce chapitre, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque. Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d. Le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale, c'est-à-dire du nombre d'ondes planes, avec le nombre d'électrons. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants. Or, dans l'écrasante majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons du cœur (des couches internes) ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnements et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [29]. Ainsi, tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doivent être remplacés pour chaque espèce par un pseudopotentiel. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur ;

- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur ;
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction des électrons du cœur et de valence ;
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

Par construction, un pseudopotentiel doit être aditif : d'une part, il doit pouvoir être obtenu à partir de calculs sur l'atome, et d'autre part, le potentiel total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. Enfin, il doit permettre une amélioration notable de l'efficacité des calculs, notamment par la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes. Ces exigences constituent le fondement et le fil directeur de la construction des pseudopotentiels, ainsi que leurs principaux critères de validation.

En pratique, les fonctions d'onde  $\Psi_i^n$  représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\Psi_i^{ps}$ . Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$ , l'égalité  $\Psi_i^{ps}(r) = \Psi_i^n(r)$  est imposée. A l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\Psi_i^{ps}$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthonormalisation des fonctions d'onde [30]. Les pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues parviennent en général à convergence avec beaucoup moins d'ondes planes que les fonctions d'onde de Kohn-Sham.



**Figure 1** : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiels (tirés de la référence [30]). Les nœuds et les oscillations sont supprimés, ce qui permet de décrire les pseudo-fonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes.

Le potentiel subit un traitement similaire, la singularité en  $-1/r$  autour de l'atome est éliminée et la forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [31]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne, écrantée par les électrons de cœur, des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Elle est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [30-32]. Le rayon  $r_c$  délimite la région du cœur. Plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'onde et le pseudopotentiel seront lisses. Ils perdront cependant en précision, puisqu'ils risqueront de dévier de grandeurs dont ils sont issus à des distances intervenant dans la liaison chimique. La figure 1 illustre la « pseudisation » des fonctions d'onde et du potentiel.

La plupart des pseudopotentiels sont construits à partir des calculs sur l'atome impliquant tous les électrons (*all electrons*). Ceux que nous utilisons ont été établis à l'aide de

la DFT, et dépendent par conséquent de l'approximation utilisée pour prendre en compte les effets d'échange-corrélation. Dans la majorité des cas, cette construction est basée sur l'hypothèse que les électrons de valence et de cœur ne se recouvrent pas. On suppose aussi que les orbitales associées aux électrons de cœur de différents atomes ne se recouvrent pas. Dans ce cas, on peut séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie. En particulier le terme d'échange-corrélation devient :

$$E_x(\rho_c + \rho_v) = E_{xc}(\rho_c) + E_{xc}(\rho_v) \quad 2-25$$

Où  $\rho_c$  et  $\rho_v$  désignent respectivement les densités électroniques partielles associées aux états de cœur et de valence [33].

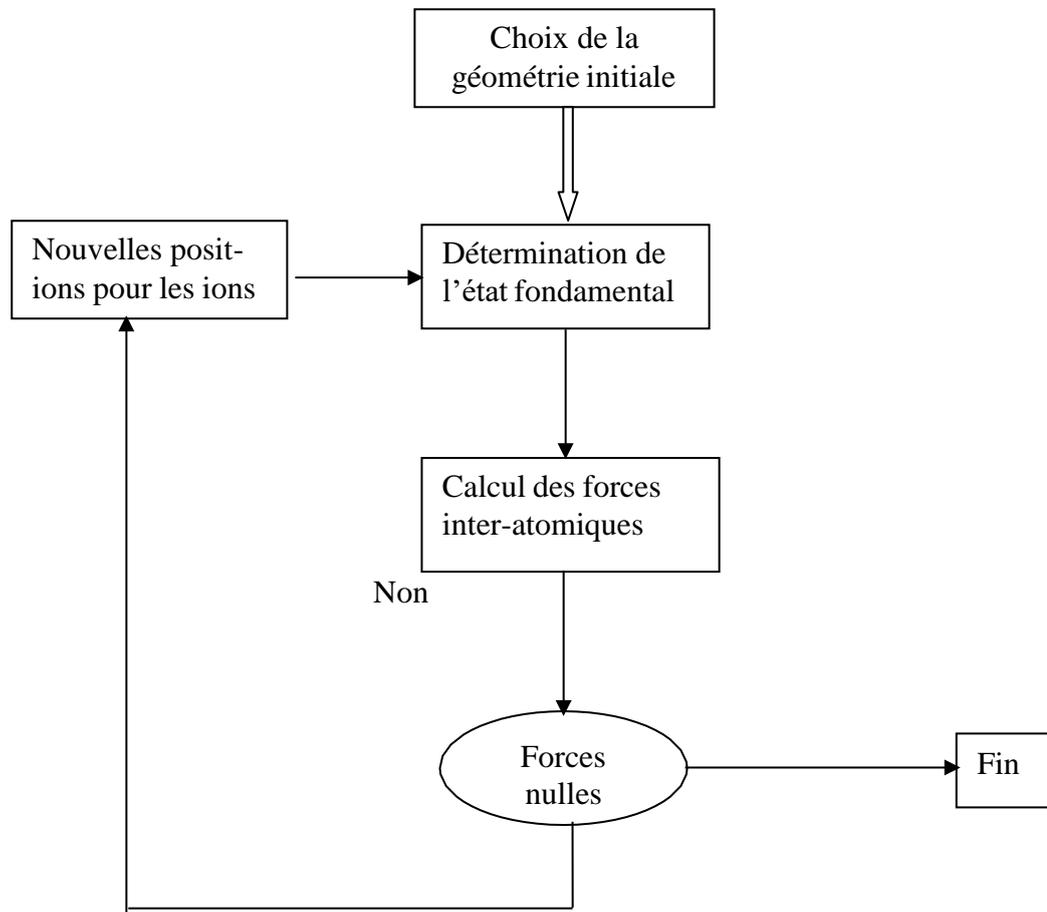
La construction d'un pseudopotentiel est guidée par la volonté d'obtenir les mêmes énergies propres pour l'atome qu'avec un calcul incluant tous les électrons. Par ailleurs le pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du boyau, afin de ne pas faire apparaître des termes de fréquence élevée dans l'espace réciproque [31]. Hamann, Schluter et Chiang (HSC) [33], puis Bachelet, Hamann et Schluter (BHS) [34], ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description précise de la densité de charge de valence. Cette qualité correspond à la conservation de la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence ont une norme unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée.

De nombreux tests sont effectués afin de valider un pseudopotentiel. Ils consistent principalement à calculer d'autres états atomiques que l'état de référence, à déterminer un certain nombre de propriétés structurales et électroniques de petites molécules, à mesurer les effets de la base utilisée, ou encore à simuler divers systèmes de référence.

### II-3-Dynamique moléculaire *ab initio*

#### II-3-1-Détermination des structures d'équilibre

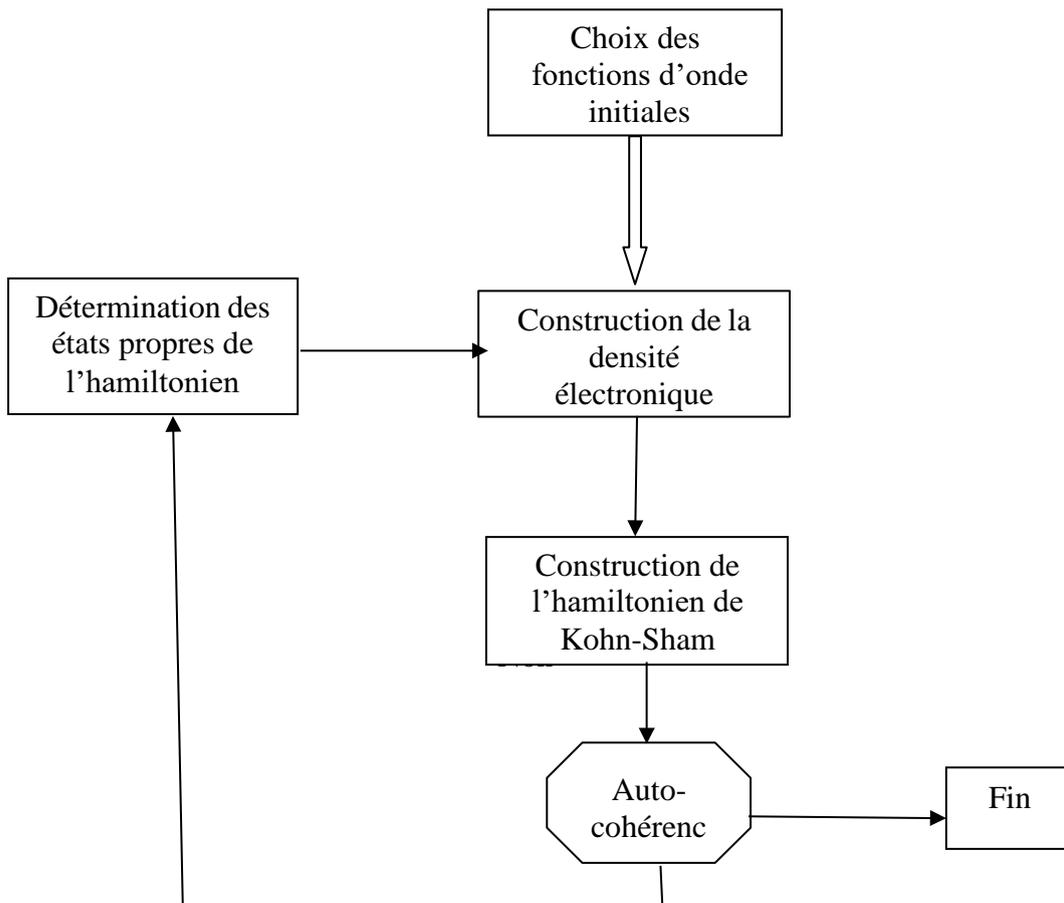
Les équations de Kohn-Sham permettent de déterminer l'état fondamental électronique d'un système pour un ensemble de positions atomiques données. De là, il est possible de calculer les forces s'exerçant sur les atomes, de les placer puis de recalculer l'état fondamental électronique pour les nouvelles 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, (voire figure 03).



**Figure 03:** Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamental électronique et géométrique d'un système d'atomes.

### II-3-2 -Détermination de l'état fondamental électronique

Pour connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale, en tirant parti du fait que cette énergie ne présente qu'un seul minimum [30]. Une méthode plausible consiste, à partir d'un jeu de fonctions d'onde initiales, à construire la densité électronique et l'Hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, puis à diagonaliser cet hamiltonien 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, (voire figure 04).



**Figure 04** :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 que le nombre d'opérations effectuées à chaque pas est proportionnel au cube du nombre d'ondes planes et la mémoire nécessaire augmente comme son carré, ce qui en fait une approche très couteuse en ressources et en temps [30].

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.

#### II-4-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'ondes  $T_i$  qui minimisent l'énergie totale qui peut

être vu comme le parcours d'un paysage montagneux (la surface d'énergie) plongé dans un épais brouillard (car on ne connaît pas à 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  $i^{\text{ème}}$  composante de sa direction  $(n)$  est donné par la relation :

$$d_i^{(n)} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \theta_i} = -H_{KS} T_i^{(n)} \quad 2-40$$

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'au minimum, puis de déterminer, de nouveau à l'aide de l'équation (2-39), 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 empreinte 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 le fond, et un grand nombre d'itérations va s'avérer nécessaire pour atteindre le minimum [30].

En termes d'efficacité, cette approche ne présente un réel intérêt que lorsque le gradient est suffisamment élevé. Elle sera donc utilisée de préférence au début de la minimisation. La méthode des gradients conjugués (Conjugate Gradient Method) qui est une extension de la steepest descent, remédie à cet inconvénient.

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 [30].

Les directions successives sont obtenues à travers la relation :

$$d^{(n)} = g^{(n)} + \gamma^{(n)} d^{(n-1)} \quad 2-41$$

Avec :

$$\gamma^{(n)} = \frac{(g^{(n)})^2}{(g^{(n-1)})^2} \quad 2-42$$

Et  $\gamma^{(0)} = 0$  pour le premier pas. Les gradients  $^{(n)}$  sont ceux de la méthode SD. Les directions  $^{(n)}$  et  $d^{(n-1)}$  sont dites conjuguées et représentent à chaque fois la meilleure direction dans laquelle on va chercher le minimum [45]. Pour distinguer la méthode des gradients conjugués et la steepest descent (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 explorée 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 restreint d'itérations [30]. Différentes manières de mettre en œuvre la CGM ont été développées, avec pour objectifs la rapidité et une utilisation optimale de la mémoire [46,48].

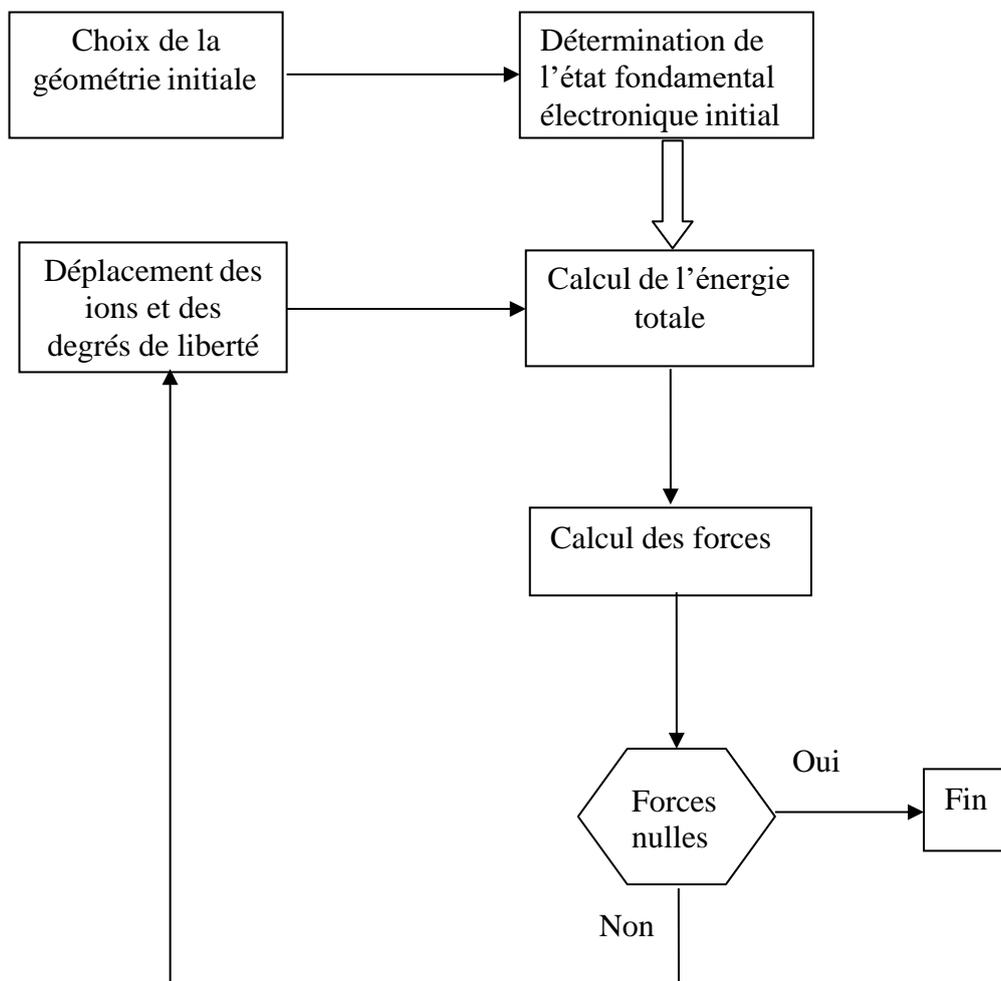
### II-5-Principe de la dynamique moléculaire *ab initio*

Malgré sa simplicité, le schéma de principe exposé ci-dessus s'avère particulièrement lourd en pratique, car la détermination de l'état fondamental électronique est une opération coûteuse. Il est également à noter que les méthodes SD et CGM ne peuvent être utilisées que lorsque l'énergie ne présente qu'un seul minimum, c'est-à-dire lorsque les ions sont fixes. Dans le cas contraire, on peut aboutir à n'importe quel minimum local. Mais les méthodes de dynamique moléculaire peuvent remédier à ce problème en permettant d'explorer tout l'espace de configuration d'un système donné pour enfin choisir le minimum absolu de la structure étudiée.

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

Lorsque les ions sont libres de se déplacer, il est aisé d'explorer les différents minimums structuraux, 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 5 représente la manière de procéder. La principale différence par rapport à la figure

3 réside dans le fait que le calcul de l'état fondamental électronique a été de la boucle principale . C'est précisément cette différence qui confère à la dynamique moléculaire ab initio ses performances accrues.



**Figure 5** : Schéma de principe de la détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire

## Références bibliographiques

- [1] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc. 24(1928) 89-110.
- [2] V.A.Fock. Z.Phys. 61 (1930)126-148.
- [3] V.A.Fock. Z.Phys. 62 (1930)795-805
- [4] M. Born et R. Oppenheimer, *Annealen der Phyzik*, vol. 389, 1927, p. 457-484 .
- [5] E.K.U.Gross and W.Kohn, *Adv.Quantum*.21 (1990) 255.
- [6] . Schrödinger. *Phys. Rev.*, vol. 28, 1926, p. 1049-1070 .
- [7] L.H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23, 1927, p. 542-548
- [8] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 26, 1930, p. 376-385 .
- [9] C.F. von Weizsacker, dans *Z. Phys.*, vol. 96, 1935, p. 431 .
- [10] E. Teller, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 34, 1962, p. 627-630.
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, dans *Phys. Rev.*, vol. 136, 1964, p. B864-B871.
- [12] W. Khon, et L.J. Sham, dans *Phys. Rev.*, vol. 140, 1965, p. A1133-A1138.
- [13] Klaus Capelle, *Braz. J. Phys.*, vol. 36, no 4A, 2006, p. 1318-1343.
- [14] J.C.Slater, *Phys .Rev.*Vol 81 (1951) 385-390.
- [15] D. Ceperley, dans *Phys. Rev. B*, vol. 18, 1978, p. 3126-3138.
- [16] D.M. Ceperley et B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, 1980, p. 566-569.
- [17] R.L.Martin, *Opt.Cit P* 479.
- [18] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 23, 1981, p. 5048-5079.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys*, vol. 58, 1980, p. 1200-1211 .
- [20] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, vol. 38, 1988, p. 3098.
- [21] J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 33, 1986, p. 8800-8802.
- [22] A.D.Becke, *Phys.Rev.A*, V.38 (1988) P3098-3100.
- [23] J.P.Perdrew, *Phys.Rev.Lett.*55 (1985) 1665-1668
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, 1996, p. 3865-3868.
- [24] J.Perdew, S.Kurth, A.Zupan and P.Blaha, *Phys.Rev.Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [25] A.D.Becke, *J.Chem.Phys*, Vol 104 (1996), P1040.
- [26]
- [27] S.F.Sousa, P.A.Fernandez and M.J.Ramos, *J.Phys.Chem.A* Vol 111 (2007) 10439-10452.
- [28] J.Perdrew and K.Schmidt, *Desity Functional Theory and its Application to Materials*, V.Van.Doren, C.Van.alsenoy, P.Geelings, Aout 2001,p220.
- [29] U.Von Barth and C.D.Gelatt, *Phys.Rev.B*, 21(1980) 2222-2228.

- [30] M.C.Payne, M.P.Teter, D.C.Allan, T.A.Arias and Joannopoulos, *Rev.Modern.phys.*64 (1992) 104561097.
- [31] W.E.Pickett, *Phys.rep.*9 (1989)115-198.
- [32] M.Fuchs and M.Scheffler, *Comp.Phys.Comm*, 119(1999) 67-98.
- [33] D.R.Hamann, M;Schluter and C.Chiang, *Phys.Rev.Lett.* 43(1979) 1494-1497.
- [34] G.B.Bachelet, D.R.Hamann and M.Schluter, *Phys.rev.B.*26 (1982) 4199-4228.
- [35] D.R.hamann, *Phys.Rev.B* 40 (1989) 2980-2987.
- [36] N.Trouiller and J.L.Martin, *Phys.Rev.B* 43 (1991) 1993-2006.
- [37] N.Trouiller and J.L.Martin, *Phys.Rev.B* 43 (1991) 8861-8869.
- [38] D.D.Koelling and B.N.Harmon, *J.Phys.C* 10 (1977) 3107-3114.
- [39] A.H.Macdonald and Vosko, *J.Phys.C* 12 (1979) 2977-2990.
- [40]X.Gonze, R.Stumpf and M.Sceffler, *Phys.Rev.B* 44 (1991) 8503-8513.
- [41] L.Kleinman and and D.M.Bylander, *Phys.Rev.lett.* 48 (1982) 1425-1428.
- [42] X.Gonze, P.K.Ckell and M.Scheffler, *Phys.Rev.B* 41 (1990) 12246-12267.
- [43] P.E.Bloch, *Phys.Rev.B* 41 (1990) 5414-5416.
- [44]D.Vanderbilt, *Phys.Rev.B* 41 (1990) 7892-7895.
- [45] P.E.Gill, W.Murray and M.H.Wright, *Practical.Optimisation.Academic*, Londres (Royaume-Uni)(1981).
- [46] M.P.Tetter, M.C.Payne and D.C.Allan, *Phys.Rev.B* 40 (1989) 12255-12263.
- [47]I.Stich, R.Car, M.Parrinello and S.Baroni, *Phys.Rev.B* 39 (1989) 4997-5004.
- [48] M.J.Gillan, *J.Phys:Cond.Matter* 1 (1989) 689-711.

## **Chapitre III : Code de calcul SIESTA**

## III-1 Le code-SIESTA

### III-1-1 Introduction

Le code que nous avons utilisé ‘SIESTA’ (Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands of Atoms) est un code informatique qui permet de résoudre les problèmes au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces problèmes sont en général relatifs aux propriétés de l’état fondamental, qui veut dire : un acronyme pour l’initiative pour des simulations électroniques avec des milliers atomes. C’est un code qui utilise une base localisée de pseudo-orbitales atomiques, notamment les combinaisons d’orbitales de types fonctions qui permettent d’obtenir un coût calculatoire linéaire avec le nombre d’atomes, rendant ainsi possible la simulation de système de taille importante. [1]

### III-1-2 Description du code SIESTA

C’est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à celle des pseudo-potentiels très facile à utiliser et très efficace, ce code est caractériser par :

- Il emploie la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec un potentiel d’échange et de corrélation modélisé soit dans l’approximation de la densité locale (LDA) ou l’approximation du gradient généralisé GGA).

-Il utilise des pseudo-potentiels sous la forme (Kleinman-Bylander) entièrement non local.

-L’ensemble de base est une combinaison linéaire très générale et flexible des orbitales atomiques.

-SIESTA est écrit en fortran 90 en particulier, la mémoire est assignée dynamiquement, car il n’est pas nécessaire de recompiler le programme quand la taille de problème change. [1]

Ce code permet de calculer généralement :

- les propriétés structurales.
- les propriétés électroniques et magnétiques.

- Les propriétés optiques.
- L'énergie totale  $E_T$  et partielle.
- les forces atomiques.
- les tenseurs des contraintes.
- le moment dipolaire électrique.
- la densité électronique.
- constante de la température de dynamique moléculaire.
- les populations atomiques, orbitales et l'énergie de Mulliken.

### **Exécution Du Programme**

Le code SIESTA est un programme écrit dans un système de fichiers compatible avec le Système d'exploitation LINUX.

Après avoir compilé le programme SIESTA afin de le rendre lisible et exécutable, ce programme Sera prêt pour exécuter des calculs. L'utilisateur est invité, donc, à introduire des données nécessaires sur deux fichiers différents :

- Le fichier d'entrée FDF.
- Le fichier de pseudo potentiel de chaque espèce atomique présent dans le calcul. [1]
- L'exécutable du programme SIESTA obtenu après la compilation.

Après une exécution réussite du programme, l'utilisateur devrait avoir les fichiers suivants dans son dossier de calcul

- out.fdf (contient toutes les données utilisées, explicites ou transférées)
- le fichier avec l'extension. Ion (informations complètes sur la base et des projecteurs.
- le fichier avec l'extension. XV (contient les positions et les vitesses finales).

- le fichier avec l'extension.DM (contient la matrice de densité pour permettre un lancement).
- le fichier avec l'extension.ANI (contient les coordonnées de chaque étape).
- le fichier avec l'extension. FA (contient les forces qui agissent sur les atomes).
- le fichier avec l'extension .EIG (contient les valeurs propres du l'Hamiltonien de Khon-Sham).
- le fichier avec l'extension. Out (le fichier des résultats).

### **Le Fichier D'entrée(FDF)**

Le fichier d'entrée des données principales, qui sera lu comme entrée standard, et qui contient toutes les données physiques du système et les paramètres de la simulation à effectuer. Ce fichier est écrit dans un format spécial appelé FDF (Flexible Data Format). [1]

### **Applications du code SIESTA**

Pour tester la précision de la méthode utilisée et le pseudopotentiel généré pour l'atome de carbone, nous avons effectué quelques calculs sur une forme allotropique du carbone dont on connaît les propriétés électroniques, mécaniques et structurales. Nous rapportons quelques propriétés telles que les longueurs de liaison et la structure de bandes du graphène. Et nous avons comparé les résultats obtenus à ceux trouvés expérimentalement et par certains calculs ab-initio.

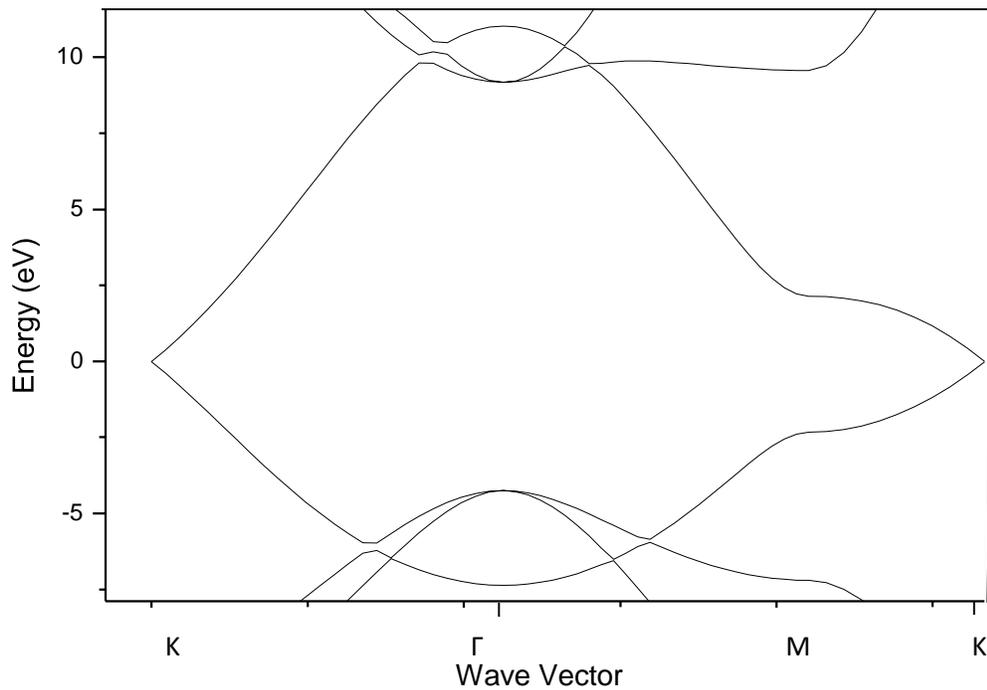
#### **III.2.1 Paramètres de simulation**

Le graphène possède une structure géométrique en nid d'abeille avec une maille élémentaire composée de deux atomes et deux translations décrite par deux vecteurs dans le plan (voir le chapitre I). Le pseudopotentiel est généré dans le cadre de l'approximation du gradient conjugué (GGA) avec la configuration atomique de valence ;  $2s^2 2p^2$  avec les rayons de coupure  $r_c$  égales à 1.25 Bohr. Le maillage de la grille (meshcutoff) est fixé à 150Ry et 10X10 point k pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Le feuillet de graphène est isolé suivant la

direction  $oz$  de  $10 \text{ \AA}$ . Pour la relaxation de la géométrie, nous avons opté pour la méthode du gradient conjugué avec un critère de convergence de la force égale à  $10^{-3} \text{ eV/\AA}$ .

Récemment, il a été démontré que la bande interdite du graphène peut être réglé de 0 à 0,25 eV à température ambiante [2, 3]. Des mesures ont montré que le graphène a une résistance à la rupture 200 fois supérieure à l'acier [4]. Cependant, il faudra un certain développement technologique avant que le processus de le séparer du graphite, où il se produit naturellement, ne soit suffisamment économique pour être utilisé dans les procédés industriels, mais cela pourrait changer bientôt. La longueur de liaison carbone-carbone dans le graphène est d'environ  $1.42 \text{ \AA}$  [5].

L'application de notre méthode de calcul sur le graphène donne des résultats proches de l'expérience et de plusieurs études théoriques. La longueur de liaison carbone-carbone obtenue par notre méthode est de  $1.415 \text{ \AA}$  très proche de la valeur expérimentale. En terme d'énergie, on a trouvé une énergie de liaison  $E_c = 8.83 \text{ eV}$ , cette valeur est proche de celles obtenues par quelques études ( $8.90 \text{ eV}$  [6],  $8.80 \text{ eV}$  [8],  $8.83 \text{ eV}$  [14] et  $8.60 \text{ eV}$  [9]) ; mais qui est loin de la valeur expérimentale qui est de  $7.34 \text{ eV}$  [10]. La structure de bande obtenue par notre méthode de calcul **figure III -1** a la même forme que celle obtenue dans la référence [11].



**Figure III -1** : Structure de bandes du graphène obtenue par notre méthode de calcul.

**Conclusion :**

On peut facilement conclure, à partir des résultats réunis dans cette partie que notre méthode de calcul est applicable sur toutes sortes de systèmes quels que soient leurs tailles et leurs dimensions (matériau massif a trois dimensions comme le diamant, matériau à deux dimension comme le graphène et enfin au cas des petits clusters de carbones).

## Référence

- [1] E.Aetacho, J.D.Gale, A. Garcia, J.Junquera, P.Ordejon, D.S'anchez portal et J.M.Soler, SIESTA (3.0- rc2), Fundacion on General universidad Autonoma De Madrid.
- [2] K.S.Novesolov,S.V. Morozov,T.M.G.Mohinddin,L.A .Polomarenko,P.Blake ,D .jiang and A .Geim ,Phys. Stat (b),244 N 11(2007).
- [3] A.H.CastroNeto ,F.Guinéa,N.M.R.PeresK.S.NovozelovandA.K.Geim,R.MmodeR Phys ,vol 81,N 1 (2009).
- [4] A.H.Carpoi, L.L.Bonilla, F. De Juan and M.A.H.Vozmediano, New Journal of Physics 10, 053021 (2008).
- [5] M.Saito and Y.Myamoto, Phys.Rev.lett, 8, N3 (2001).
- [6] M.Hasegawa and K.Nishidate, Phys.Rev.B, 70 205431 (2004) (8, 90).
- [7] M.C.Scabel and J.L.Martins, Phys.Rev.B 46, 7185 (1992).
- [8] H.J.F.Jansen and A.J.Freeman, Phys.Rev.B 35 8207 (1987).
- [9] S.B.Trcikey,F.Muller-Plathe,G.H.F.Diercksen and J.C.Boettger,Phys.Rev.B45,4460 (1992).
- [10] M.T.Yin and M.L.Cohen, Phys.Rev.B, 29, 6996 (1984).
- [11] F.Varchon, Thèse de doctorat; propriétés électronique et structurale et du graphène sur carbone de silicium, université Joseph Fourier (2008).
- [12 ]H.Raza and E.C.Kan, J.Phys:CondMatt21, 102202 (2009).
- [13]Y.Mao and J.Zhong, Nanotechnology 19,205708 (2008).
- [14] Y.Mao, G.M.Stocks and J.Zhong, New. Journal of Physics 12,033046 (2010).
- [15] S.Yuan, H.D.Raedt and M.I.Katsnelson, Phys.B82, 115448 (2010).

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

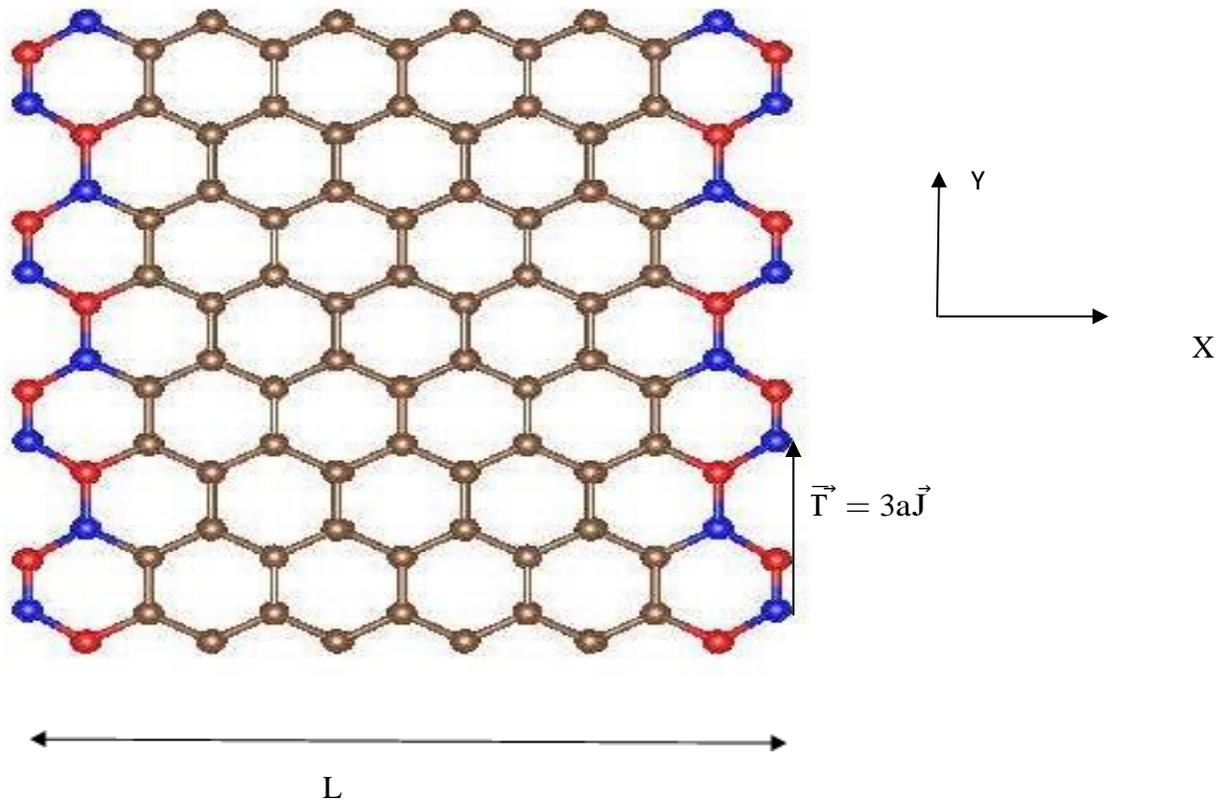
### IV-1 Introduction:

Notre travail consiste à faire une étude de simulation sur le graphène nanoruban et ses propriétés physiques, en utilisant l'approche *ab initio* implantée dans le code SIESTA dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif principal étant d'étudier les propriétés structurales, électroniques en variant la largeur des nanorubans de graphène. Dans cette étude, nous avons choisi les deux configurations géométriques qu'un nanoruban peut avoir, à savoir le type dit armchair et zigzag.

Ce chapitre est composé de deux principales parties. Dans la première partie nous avons réalisé une série de calculs sur différents nanorubans type armchair ayant des largeurs allant de 18 à 50 atomes. Dans la deuxième partie, nous avons effectué les mêmes calculs sur des nanorubans type zigzag dont la largeur varie de 16 à 32 atomes. L'évolution des propriétés structurales et électroniques des nanorubans (armchair et zigzag) en fonction de la largeur est représentée sous formes de figures et de tableaux.

#### IV-2 Nanorubans de type armchair

La structure cristallographique d'un nanoruban de type "armchair" est constituée, comme celle du graphène, des deux sous-réseaux d'atomes A et B. La cellule unité contient alors N atomes de type A et N atomes de type B. La figure 3.5, représente un nanoruban de graphène de type armchair. On voit que la maille conventionnelle est composée de deux sous réseaux (atomes rouges et bleus). Pour réaliser le calcul avec SIESTA, nous avons choisi un paramètre de maille suffisamment grand dans la direction OX et OZ de telle sorte que les images de cette maille n'interagissent pas suivant ces directions et un seul point  $k$  sera considéré. Le réseau se reproduit uniquement suivant la direction OY avec un vecteur de translation  $\vec{T} = 3\vec{a}$  dans le réseau direct. Notre travail consiste à étudier l'effet de la largeur L du nanoruban sur les propriétés électroniques. A cet effet plusieurs calculs de différentes largeurs sont lancés.

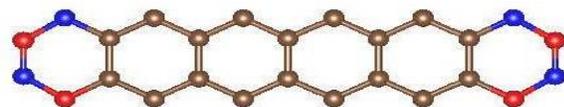


**Figure 3.1 :** Structures géométrique d'un nanoruban de type armchaire.

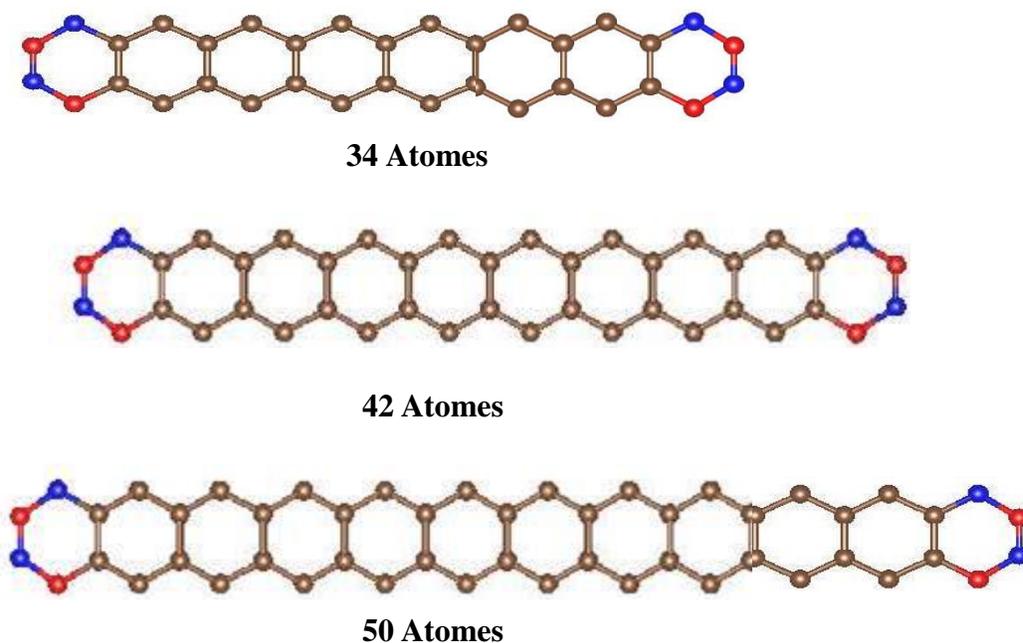
La figure 3.6 représente les structures géométriques des mailles conventionnelles que nous avons utilisé dans le calcul SIESTA obtenues après relaxation. Pour les positions initiales déclarées dans le fichier .fdf, nous avons utilisé celles du graphène relaxées. Les atomes en couleurs (bleu et rouge) représentent celles du bord.



**18 Atomes**



**26 Atomes**

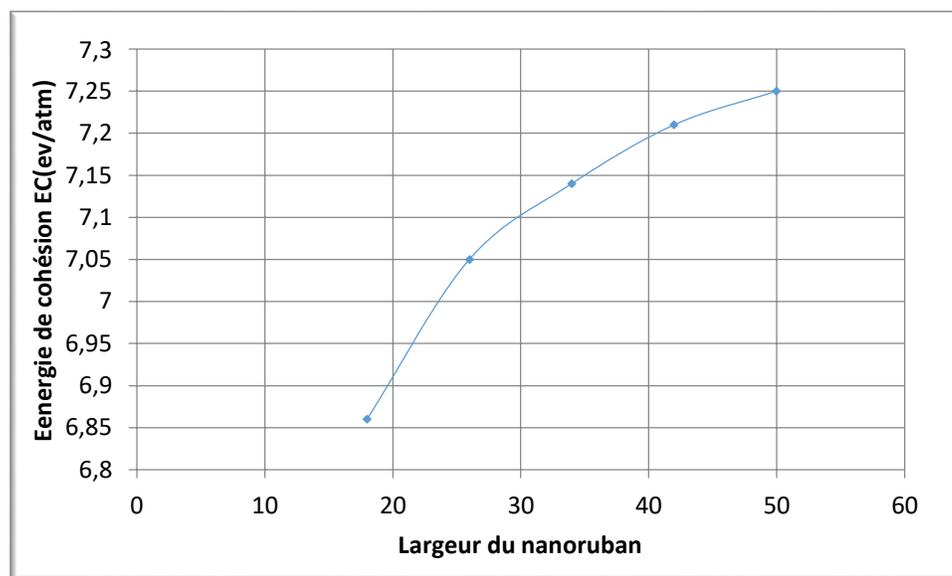


**Figure 3-2 :** Mailles élémentaires des nanorubans type armchair étudiés .

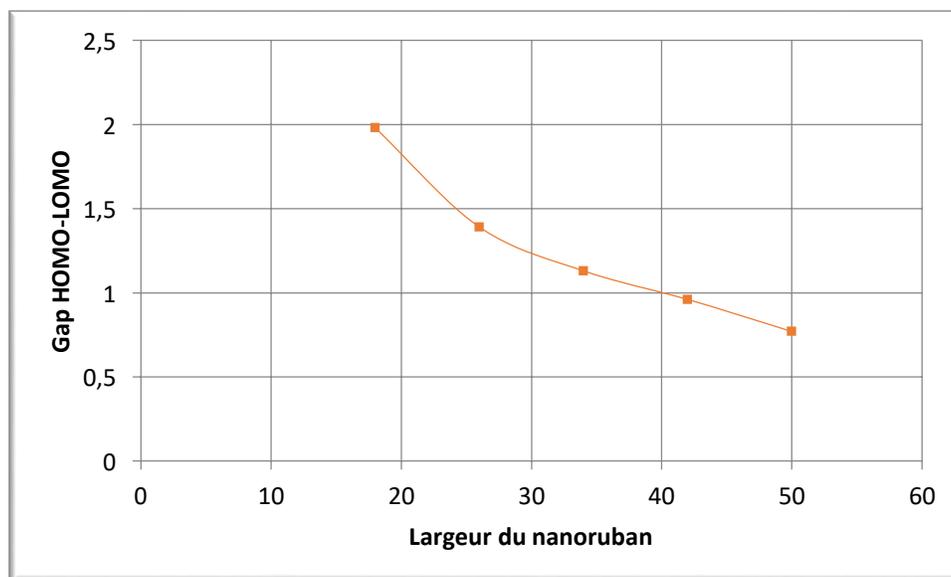
Largeur (nombre d'atomes)	Énergie de cohésion $E_c(\text{ev/atm})$	Gap HOMO –LUMO(ev)
<b>18</b>	<b>6.86</b>	<b>1.98</b>
<b>26</b>	<b>7.05</b>	<b>1.39</b>
<b>34</b>	<b>7.14</b>	<b>1.13</b>
<b>42</b>	<b>7.21</b>	<b>0.96</b>
<b>50</b>	<b>7.25</b>	<b>0.77</b>

**Tableau 3-1 :** Evolution de l'énergie de cohésion et du gap HOMO-LUMO en fonction de la largeur du nanoruban.

Le tableau ci-dessus regroupe les valeurs des énergies de cohésion et du Gap HOMO –LUMO en fonction de la largeur, on remarque que l'énergie de cohésion augmente avec l'augmentation de la largeur nanoruban, tandis que le gap HOMO- LUMO diminue avec l'augmentation de la largeur du nanoruban.



**Figure 3.3 :** Evolution de l'énergie de cohésion en fonction de la largeur.



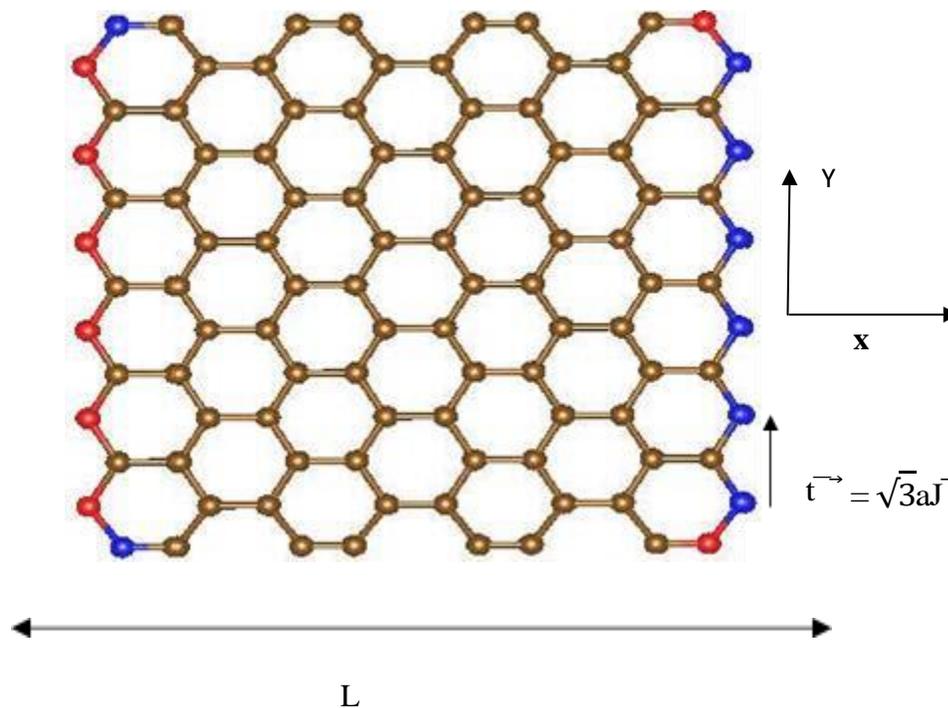
**Figure 3.4 :** Variation du gap HOMO-LUMO en fonction de la largeur.

### IV-3 Etude des nanorubans de type zigzag

#### IV-3-1 Structure géométrique

La structure géométrique d'un ruban de type zigzag est différente de celle d'armchair, les atomes de carbone ont une structure géométrique en nid d'abeilles comme le graphène, mais chaque bord contient un seul type d'atomes, c'est à dire les atomes du sous réseau A d'un coté et ceux du sous réseau B de l'autre coté. Le ruban est obtenu après une translation de  $\vec{T} = \sqrt{3}a\vec{j}$ .

La structure relaxée est stable avec une géométrie plane. Les longueurs de liaisons des atomes situées au milieu ( $1.43 \text{ \AA}$ ) s'approchent de celles du graphène ( $1.42 \text{ \AA}$ ), tandis que les longueurs des liaisons orientées selon  $ox$  atteignent un maximum aux bords puis diminuent graduellement pour s'approcher de celle du graphène. Les autres liaisons augmentent au fur et à mesure qu'on s'approche du centre.



**Figure 3.5** : structure cristallographique d'un nanoruban de type zigzag obtenu par translation de la maille conventionnelle suivant la direction  $oy$ .

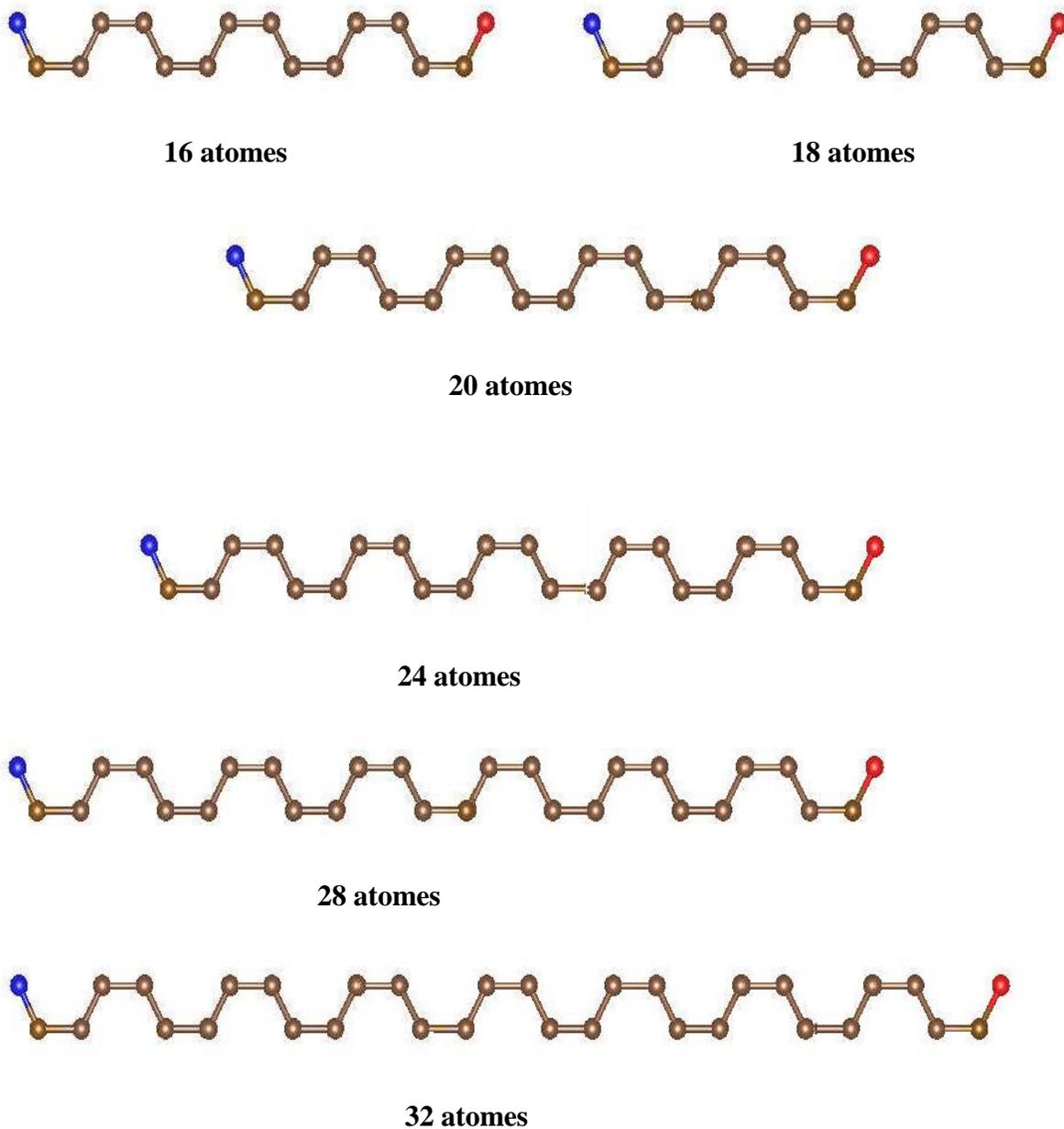
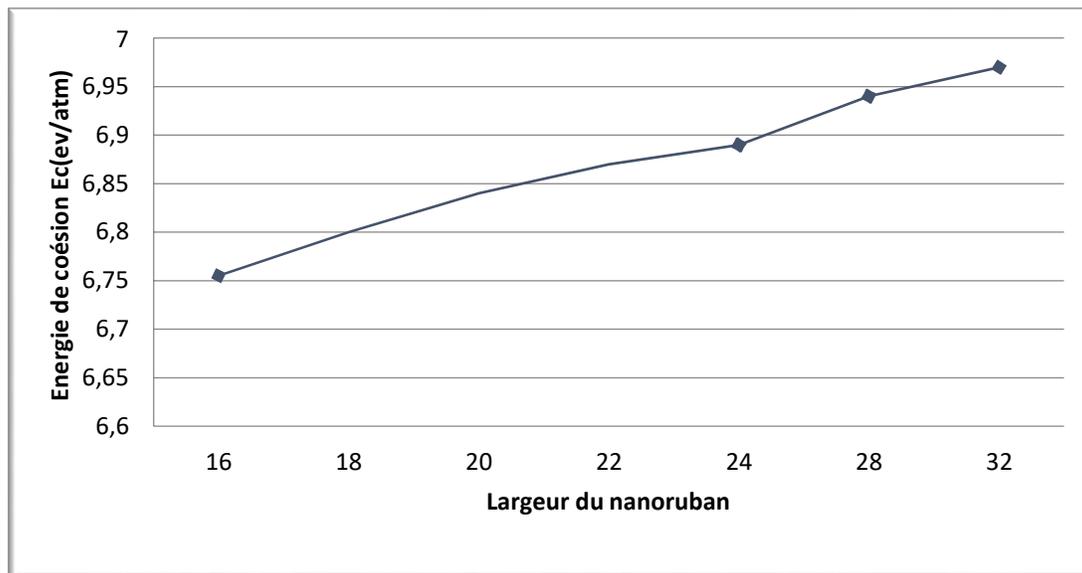


Figure 3.6 : mailles élémentaires des nanorubans type zigzag étudiés

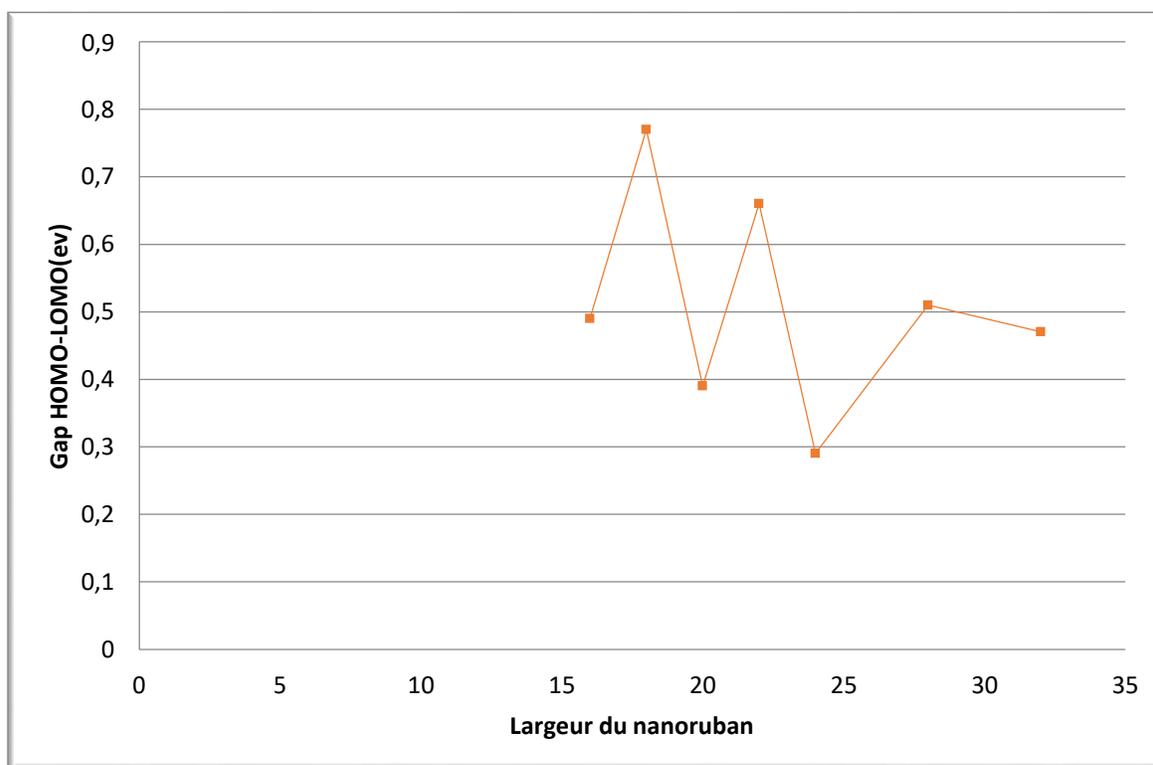
Largeur (nombre d'atomes)	Énergie de cohésion $E_c$ (ev/atm)	Gap HOMO –LUMO(ev)
<b>16</b>	<b>6.755</b>	<b>0.49</b>
<b>18</b>	<b>6.80</b>	<b>0.77</b>
<b>20</b>	<b>6.84</b>	<b>0.39</b>
<b>22</b>	<b>6.87</b>	<b>0.66</b>
<b>24</b>	<b>6.89</b>	<b>0.29</b>
<b>28</b>	<b>6.94</b>	<b>0.51</b>
<b>32</b>	<b>6.97</b>	<b>0.47</b>

**Tableau 3.2 :** Evolution de l'énergie de cohésion et du gap HOMO-LUMO pour les nanorubans type zigzag.

On voit bien que l'énergie de cohésion augmente avec l'augmentation de la largeur du nanoruban (figure 3.5), mais concernant le gap HOMO-LUMO, la variation est aléatoire (en zigzag) avec la largeur du nanoruban (figure 3.6).



**Figure 3.7 :** Variation de l'énergie de cohésion en fonction de la largeur du nanoruban.



**Figure 3.8 :** Evolution du gap HOMO-LUMO en fonction de la largeur.

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons obtenu des résultats concernant les propriétés électroniques et structurales des nanorubans de graphène. Les résultats obtenus sont très intéressants, on remarque que l'énergie de cohésion augmente avec l'augmentation de la largeur des nanorubans, cette énergie va atteindre celle du graphène lorsque la largeur tend vers l'infini. Concernant le Gap HOMO-LUMO, on observe une diminution du gap, notamment pour les rubans de type armchair, en augmentant la largeur des nanorubans, et ceci est plutôt logique puisque le Gap HOMO-LUMO atteint 0 eV pour le graphène (lorsque la largeur tend vers l'infini).

## Conclusion générale

### **Conclusion Générale**

nous avons calculé quelques propriétés physiques des nano-rubans de graphène. Le graphène est un matériau formé d'un plan d'atomes de carbones répartis sur une structure sous forme d'un nid d'abeille. Vu sa structure géométrique plane, il présente des propriétés physiques largement différentes de celles du matériau massif tridimensionnel.

La méthode suivie dans ce travail est un calcul *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec celle des pseudo-potentiels. Ces deux théories forment une base souvent utilisée dans ce type de calculs à cause de sa rentabilité et fiabilité.

Plusieurs codes de calcul sont actuellement disponibles et parmi ces codes nous avons choisi de travailler par le code espagnol SIESTA. C'est un code connu par sa simplicité d'emploi et ses résultats très précis. Notre choix repose sur le fait que ce code est spécialisé dans le calcul de la structure électronique des matériaux dont le nombre d'atomes peut varier entre un et quelques milliers ; les structures nanométriques font partie de cette classe.

Le premier objectif atteint dans ce travail est de savoir construire un fichier d'entrée pour un matériau qui a la particularité d'avoir une structure parfaitement plane et par la suite d'exécuter un calcul permettant de prévoir des propriétés physiques de ce matériaux.

Le second objectif est de déduire les propriétés structurales, électroniques des nano-rubans de type armchair et zigzag.

Les résultats montrent que ces propriétés sont largement différentes de celles du même élément chimique lorsqu'il est dans son état tridimensionnel naturel. Comme perspective à notre travail, nous souhaitons qu'il y ait une suite pour étudier d'autres propriétés telles les propriétés mécaniques et optiques.

# Résumé

Dans ce travail nous avons utilisé la DFT et les pseudo-potentiels implantés dans le code SIESTA pour déterminer par simulation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du graphène.

Les résultats obtenus montrent que ces propriétés sont très différentes de celles des matériaux massifs.

Mots clés : DFT, SIESTA, Pseudopotentiel, graphène