

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE DÉMOCRATIQUE POPULAIRE D'ALGÉRIE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار ثليجي بالأغواط

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

Faculté des sciences

قسم علوم المادة

Département de sciences de la matière



*Mémoire de Mastre*

Filière : chimie

Option : chimie inorganique

Par : SMAIDA Boubakeur

**THEME**

**Etude de La relation entre la liaison interatomique et les caractéristiques physiques des trois composés,  $\text{AgNiO}_2$  ,  $\text{SrTiO}_3$  ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$**

Défendu devant le jury formé par :

<b>ZOULIKHA Hebboul</b>	Univ. de Laghouat	professeur	Presidente
<b>GHEDDOUH Ahmed</b>	Univ. de Laghouat	Professeur	Examineur
<b>BENGHIA Ali</b>	Univ. de Laghouat	MCA	Encadrant
<b>MECHRAOUI Kaima Bouchra</b>	Univ. de Laghouat	Doctorante	Co-encadrant

Année universitaire 2024/2025

## Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail.

Aussi, j'aimerais témoigner ma gratitude et mes remerciements sincères au mon encadreur **Mr.BENGHIA Ali**

et mon co-encadreur, Mme. **BOUCHRA MECHRAOUI.**

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mme **HEBBOUL Zoulikha** pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **GHEDDOUH Ahmed** pour avoir aimablement accepté d'examiner ce travail et pour l'honneur que m'a fait sa présence au sein du jury

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants du département des sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat, pour les efforts qu'ils ont déployés dans ma formation tout au long de mon parcours universitaire.

Enfin, je remercie du fond du cœur toutes les personnes qui m'ont apporté aide et soutien durant la réalisation de ce travail.

## **Dédicace**

Je dédie ce travail à la mémoire de mes chers parents, que Dieu leur accorde Sa miséricorde, en reconnaissance pour leur soutien et leurs sacrifices tout au long de ma vie et de mes études.

À mon épouse bien-aimée, mon pilier constant, à mes frères et sœurs, à toute ma famille aimée,  
ainsi qu'à tous mes amis fidèles qui m'ont toujours soutenu et encouragé

## List des figures

<b>Figure 1</b>	Microphotographie en MEB d'une céramique .....	8
<b>Figure 2</b>	Classification des Matériaux Céramiques.....	8
<b>Figure 3</b>	Applications des céramiques traditionnelles.....	9
<b>Figure 4</b>	: Céramique technique dans l'approvisionnement en énergie et la technologie environnementale.	9
<b>Figure 5</b>	La forme schématique de la chaîne de polyéthylène ; le carbone C (grande sphère) et l'hydrogène H( petite sphère)	10
<b>Figure 6</b>	La forme schématique de la chaîne Styène.....	10
<b>Figure 7</b>	Formation d'une liaison ionique entre le sodium (Na) et le chlore(Cl).....	14
<b>Figure 8</b>	Formation d'une liaison covalente simple dans la molécule de dichlore (Cl <sub>2</sub> )	15
<b>Figure 9</b>	Formation de la molécule de méthane (CH <sub>4</sub> ) par liaison covalente simple (Cl <sub>2</sub> )	15
<b>Figure 10</b>	Structure de l'éthylène illustrant une liaison covalente entre deux atomes de carbone	15
<b>Figure 11</b>	Schéma simplifié de la liaison métallique.....	16
<b>Figure 12</b>	Représentation schématique de la liaison hydrogène.....	17
<b>Figure 13</b>	Les représentations structurales des trois composés étudiés : (a) le matériau métallique de type de la fessite Ag <sub>2</sub> O, (b) le matériau céramique à structure pérovskite SrTiO <sub>3</sub> , et (c) le composé polymère de formule moléculaire C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O.	38
<b>Figure 14</b>	Représentation comparative des structures de bande des composés SrTiO <sub>3</sub> (semi-conducteur), Ag <sub>2</sub> O (métallique) et C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (isolant), illustrant leurs différentes propriétés électroniques.	40
<b>Figure 15</b>	Densité d'états électronique du composé semi-conducteur SrTiO <sub>3</sub> .....	42
<b>Figure 16</b>	Densité d'états électronique du composé métallique Ag <sub>2</sub> O.....	42
<b>Figure 17</b>	Densité d'états électronique du polymère isolant C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O.....	43

## Liste des tableaux

Tableau 1	Paramètres de maille et groupes d'espace des composés sélectionnés..	38
Tableau 2	Populations atomiques de Mulliken pour le composé SrTiO <sub>3</sub> .....	44
Tableau 3	Populations de liaison et longueurs de liaison moyennes dans le pérovskite SrTiO <sub>3</sub>	44
Tableau 4	Charges de Mulliken résumées dans AgNiO <sub>2</sub> .....	45
Tableau 5	Populations de liaison et longueurs de liaison moyennes dans le AgNiO <sub>2</sub>	45

## Sommaire

Introduction Générale .....	1
Chapitre I : Présentation générale des matériaux.....	3
I.1 Introduction.....	4
I.2 .Qu'est-ce qu'un matériau.....	4
I.3. La relation entre la matière et un matériaux.....	4
I.4. Classification des matériaux.....	5
I.4.1. Les matériaux métalliques.....	5
I.4.2. Les céramiques.....	7
I.4.3. polymères.....	10
I.5. Atome et liaison chimique.....	13
Chapitre II : la partie théorique des calculs .....	18
Partie 01 : La théorie fonctionnelle de la densité .....	19
II.1. L'équation de Schrödinger .....	20
II.1.1. Introduction .....	20
II.1.2. Démarche historique .....	20
II.2. Différentes approximation aux problèmes à N corps.....	21
II.2.1. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	22
II.2.2. Approximation de Hartree.....	22
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	23
II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	23
II.3.1. Les équations de Kohn et Sham.....	24
II.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	25
II.4.1 -Approximation de la densité locale (LDA).....	26
II.4.2-Approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
Partie 02 : BIOVA Matériel Studio .....	27
II.1. Introduction .....	28
II.2. Les modules de matériels studio .....	28
II.3. Le code DMol3.....	29
II.4. Le code CASTEP.....	31
Chapitre III : Résultat et discussion.....	35
III .1. Méthodes de calcul.....	36
III .2. Propriétés structurales.....	39

III.3.Propriétés électroniques.....	39
III.3.1.struture de band .....	39
III.3.2.Analyse de Mulliken.....	43
Conclusion Générale.....	46
Références.....	48

# *Introduction Générale*

Les matériaux ont joué un rôle central dans la vie de l'homme et dans l'évolution des civilisations à travers les âges. Depuis la préhistoire, ils constituent une composante essentielle de la vie humaine et ont évolué au rythme des besoins technologiques et scientifiques croissants. Grâce aux avancées scientifiques, les matériaux sont devenus plus complexes, plus performants et capables de remplir des fonctions innovantes, contribuant ainsi à des transformations profondes dans de nombreux aspects de la vie quotidienne, notamment dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et des technologies de l'information et de la communication.

Un matériau peut être défini comme toute substance, d'origine naturelle ou synthétique, utilisée ou conçue par l'homme pour fabriquer des objets, construire des bâtiments ou produire des machines. Les matériaux sont classés en fonction de leur origine (organique ou inorganique), et se distinguent également par leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques, telles que la ductilité, la dureté, la perméabilité, ou encore la conductivité électrique et thermique.

Tous les matériaux, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, sont constitués d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques qui déterminent leur structure microscopique et leurs propriétés fondamentales. Ces liaisons covalentes, ioniques ou métalliques sont essentielles pour comprendre le comportement des différents matériaux. Elles permettent notamment d'expliquer pourquoi certains sont durs, d'autres fragiles, solubles ou conducteurs. Ainsi, l'étude de la relation entre la structure atomique et les propriétés des matériaux constitue une base indispensable en science des matériaux et dans leurs multiples applications. [1]

Dans ce cadre, le présent travail est structuré en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre propose une vue d'ensemble sur les matériaux, leur classification, leur origine, ainsi que leurs propriétés fondamentales. Une attention particulière est portée aux trois grandes familles : les matériaux métalliques, céramiques et polymères. La structure atomique et les différents types de liaisons chimiques y sont également abordés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'aspect théorique des calculs. Dans la première partie, nous présentons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et son importance dans la modélisation à l'échelle atomique. Dans la deuxième partie, nous introduisons le logiciel BIOVIA Materials Studio, en décrivant ses principales

fonctionnalités, avec un accent particulier sur les codes de calcul quantique CASTEP et DMol<sup>3</sup>, utilisés dans ce travail.

Le troisième chapitre porte sur l'étude appliquée. Trois composés, AgNiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O ont été sélectionnés et analysés à l'aide d'outils de simulation afin d'étudier leurs propriétés structurales, électroniques et chimiques, dans le but d'explorer La relation entre la liaison interatomique est les caractéristique des trois des trois composés.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale

*Chapitre I*  
*Présentation générale des*  
*matériaux*

## **I.1. Introduction**

Depuis l'aube de l'humanité, les matériaux ont joué un rôle fondamental dans le développement des civilisations, allant de l'utilisation de la pierre et des métaux jusqu'à l'émergence des matériaux intelligents et fonctionnels employés dans les domaines technologiques, biomédicaux et environnementaux. Avec l'évolution scientifique et technique, il est devenu essentiel de comprendre le comportement des matériaux et d'expliquer leurs propriétés physiques et chimiques, en particulier à notre époque où les technologies avancées reposent sur des matériaux conçus avec précision pour remplir des fonctions spécifiques.

Les propriétés de tout matériau étant étroitement liées à sa structure atomique, les liaisons chimiques entre les atomes constituent la base même de l'architecture de la matière. Elles déterminent la structure microscopique du matériau et influencent directement ses caractéristiques telles que la conductivité électrique, la dureté, la température de fusion ou encore la réactivité chimique. Ainsi, la relation entre le type de liaison chimique et les propriétés des matériaux représente un axe fondamental de la science des matériaux. [1]

## **I.2 .Qu'est-ce qu'un matériau ?**

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle que l'homme façonne pour en faire des objets.

A nos jours, il y a environ 50000 à 80000 matériaux disponibles pour l'ingénieur et 3000 Procédés de fabrication et de mise en œuvre de ces matériaux. [2]

## **I.3. La relation entre la matière et un matériaux**

Pour définir un matériau, on peut dire qu'il s'agit d'une matière fonctionnalisée. Autrement dit, un matériau n'est pas seulement une substance brute, mais une matière à laquelle on a attribué une fonction spécifique. , un matériau (ou composant) est le résultat de l'association entre la matière, qui apporte les propriétés intrinsèques, et la fonction, qui détermine la forme de la pièce. Les procédés de fabrication jouent un rôle essentiel dans cette relation, car ils permettent de transformer la matière en une forme adaptée à sa fonction. Ainsi, un matériau est une combinaison réfléchie de matière et de fonction, rendue possible grâce aux procédés.

## **I.4. Classification des matériaux**

Les matériaux peuvent être classés de plusieurs manières selon les critères qu'on veut prendre en considération (résistance, légèreté, mise en œuvre, applications,...), le classement qu'on va considérer est celui basé sur la nature des liaisons chimiques [2]

Ainsi les matériaux sont classés en trois familles :

- Les matériaux métalliques
- Les matériaux céramiques
- Les matériaux polymères

### **I.4.1. Les matériaux métalliques**

#### **I.4.1.1 Introduction**

Les métaux sont des éléments chimiques naturellement présents dans la croûte terrestre. Ils se distinguent par leurs propriétés physiques caractéristiques telles que la conductivité thermique et électrique, la malléabilité, la ductilité, la brillance et la solidité. Grâce à ces qualités, les métaux jouent un rôle fondamental dans de nombreux domaines de la vie humaine, de l'industrie à la technologie en passant par la construction et la médecine. [2]

#### **I.4.1.2 Historique**

L'histoire des métaux remonte à la préhistoire et marque des étapes fondamentales dans l'évolution des civilisations humaines. Les premiers métaux utilisés par l'homme étaient ceux que l'on trouvait à l'état natif, c'est-à-dire sous forme pure dans la nature, comme l'or et le cuivre.

##### **Âge du cuivre (vers 5000 av. J.-C.)**

Le cuivre a été l'un des premiers métaux travaillés. Les civilisations anciennes, comme celles de Mésopotamie et d'Égypte, ont appris à le marteler, le fondre et le mouler pour fabriquer des outils et des ornements.

##### **Âge du bronze (vers 3300 – 1200 av. J.-C.)**

En mélangeant le cuivre avec de l'étain, les humains ont créé le bronze, un alliage plus dur. Cela a permis le développement d'armes, d'outils et de statues plus solides et durables.

## **Âge du fer (vers 1200 av. J.-C.)**

La découverte de la métallurgie du fer a révolutionné les sociétés anciennes. Le fer, plus abondant et plus robuste, a remplacé progressivement le bronze. Cela a contribué à l'expansion des empires et à l'amélioration de l'agriculture et de la guerre.

## **Époques médiévale et moderne**

Durant le Moyen Âge, les techniques de forge et de traitement des métaux se sont perfectionnées. L'alchimie et plus tard la chimie ont permis la découverte de nouveaux métaux comme le zinc et le platine. La révolution industrielle au XVIIIe siècle a marqué une nouvelle ère dans l'exploitation massive des métaux (acier, aluminium, etc.).

L'histoire des métaux est donc étroitement liée au progrès humain, et leur maîtrise a façonné les grandes étapes de l'évolution technologique [6]

### **I.4.1.3 Définition**

Un métal est un matériau, généralement solide, issu le plus souvent d'un minerai, qui a la particularité d'être un bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. On peut distinguer, deux sous-groupes qui sont :

#### **a) Les matériaux ferreux**

Ce sont des alliages à base de fer (aciers et fontes) ; ils jouent un rôle capital sur le plan technologique. ils ont un fort module d'élasticité  $E$  et une forte limite d'élasticité

#### **b) Les matériaux non ferreux :**

Ils possèdent une masse volumique faible, de bonnes propriétés électriques et résistance à la corrosion et à l'oxydation, ainsi qu'une facilité de mise en œuvre [2]

### **I.4.1.4 Les propriétés des matériaux métalliques**

- ❖ Ils sont solides à la température ambiante.
- ❖ Ils sont relativement denses.
- ❖ Ils sont généralement de très bon conducteurs de l'électricité.
- ❖ Ils sont généralement de très bons conducteurs de la chaleur.
- ❖ Ils sont souvent durs, rigides et déformables plastiquement.

- ❖ Leurs températures de fusion sont généralement élevées. [2]

## **I.4.2. Les céramiques**

### **I.4.2.1. Introduction**

Utilisés depuis des millénaires dans le bâtiment, Les céramiques, soient industrielles ou artisanales, se sont adaptés à l'évolution de la construction et à ses impératifs, Leurs caractéristiques leur permettent d'être employés avec efficacité dans toutes les parties de la construction.

La céramique présente une grande variété d'utilisations et d'aspects finis. En fonction des matières premières choisies, des types de cuissons et de fabrication, elle peut être utilisée en extérieur comme en intérieur, sur un support vertical ou horizontal, en milieu sec ou humide, etc. Sur le plan technique, l'innovation n'est pas en reste car il existe aujourd'hui des carreaux anti-bactériens, anti-pollution...etc. [1]

### **I.4.2.2. Historique**

Les céramiques, bien présentant un comportement fragile, ont été utilisées en tant que matériaux de structure depuis l'antiquité. Exemples :

- ❖ Pyramides de Gizeh = 1 000 000 de tonnes de céramique massive.
- ❖ Parthénon
- ❖ Muraille de Chine

Ce sont des matériaux constitués essentiellement d'oxydes, dont la cohésion est assurée par des liaisons ioniques et/ou covalentes. [2]

### **I.4.2.3. Définition**

Les céramiques sont définies comme des matériaux solides inorganiques, non métalliques, constitués d'éléments métalliques et non métalliques. Leur caractéristique principale réside dans leur structure cristalline ou amorphe obtenue par un processus de chauffage à haute température suivi d'un refroidissement.

Les céramiques modernes peuvent également inclure des composés métalliques et des matériaux composites figure 1, élargissant ainsi leur application et leur performance. [1]

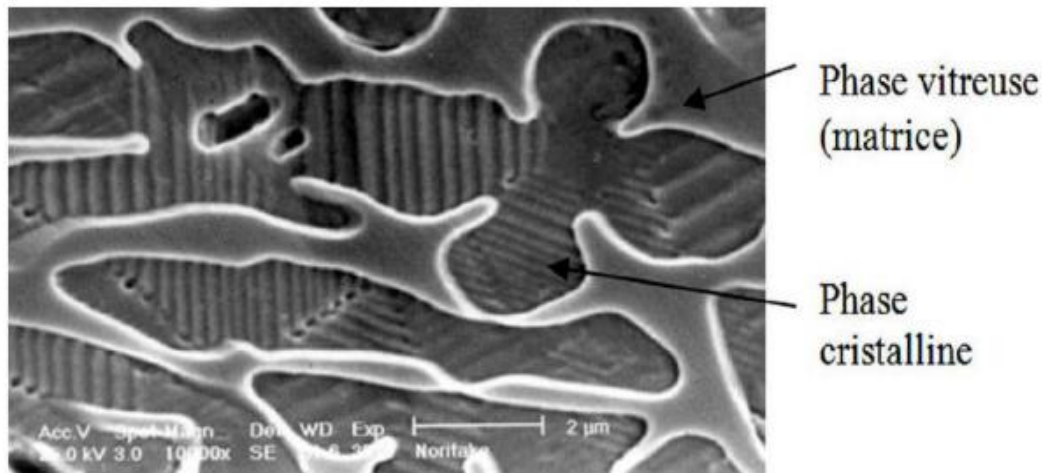


Figure.1 : Microphotographie en MEB d'une céramique

#### I.4.2.4. Classification des Matériaux Céramiques

La classification des céramiques se fait généralement en fonction de leur composition chimique, de leur structure et de leurs applications. On peut les diviser en deux grandes catégories : les céramiques traditionnelles et les céramiques techniques figure 2.

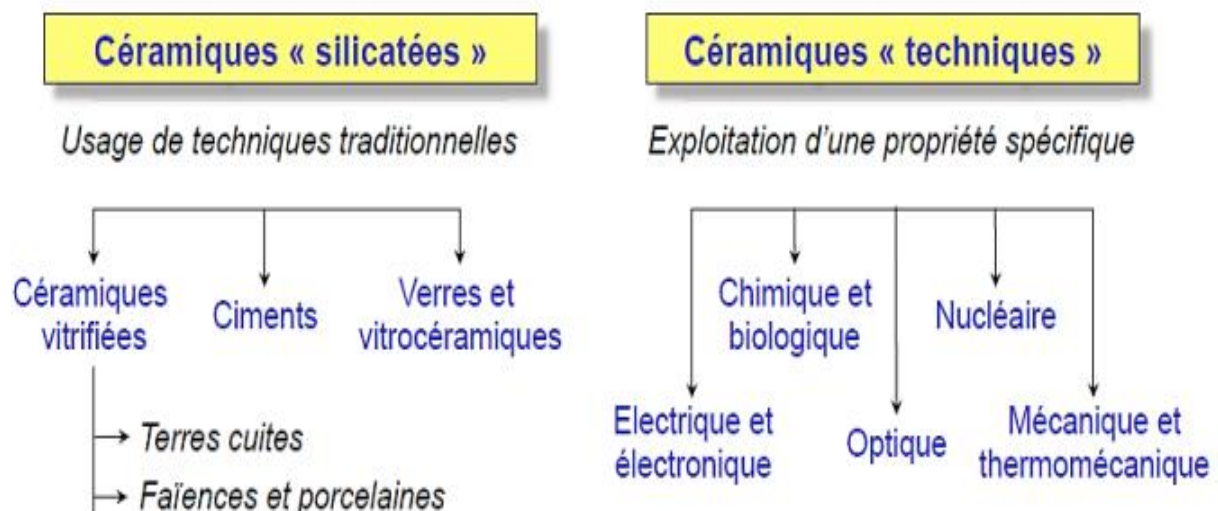
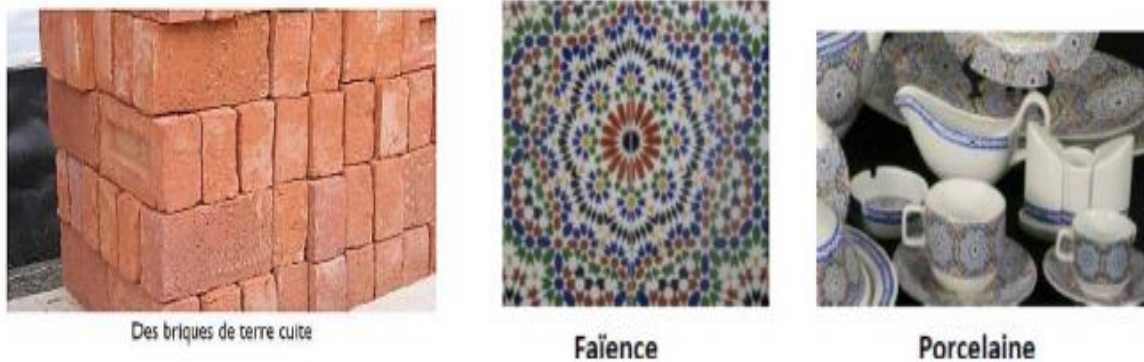


Figure 2 : Classification des Matériaux Céramiques

##### a) Céramiques Traditionnelles

Les céramiques traditionnelles comprennent la porcelaine, la faïence, et la terre cuite. Ces matériaux sont utilisés depuis des millénaires et restent courants dans les applications domestiques et artistiques figure 3 . [1]



**Figure 3** : Applications des céramiques traditionnelles

### **Applications industrielles et technologiques des céramiques traditionnelles**

- ❖ Porcelaine : Utilisée principalement pour la vaisselle et les isolateurs électriques en raison de sa haute résistance et de sa faible porosité fi.
- ❖ Faïence : Connue pour ses applications décoratives et ses tuiles, grâce à sa capacité à être émaillée et peinte.
- ❖ Terre Cuite : Employée dans la fabrication de briques et de poteries, appréciée pour sa facilité de moulage et sa durabilité.

### **b) Céramiques avancées**

Les céramiques techniques ou avancées incluent des matériaux plus sophistiqués, tels que les oxydes, les nitrures, les carbures, et les céramiques piézoélectriques. Ces matériaux sont utilisés dans des applications industrielles et technologiques de pointe figure 4 . [1]



**Figure 4** : Céramique technique dans l'approvisionnement en énergie et la technologie environnementale

## **I.4.3. polymères**

### **I.4.3.1. Introduction**

Les polymères sont devenus des matériaux familiers, on les rencontre de plus en plus dans notre vie quotidienne. Ils constituent la principale composante des matières plastiques, des fibres textiles naturelles et synthétiques, des biomatériaux, ... etc.

Les polymères sont largement utilisés dans plusieurs industries : chimiques, électroniques, optiques, pharmaceutiques et médicales ceci grâce à leurs diverses propriétés tels que leurs résistance au changement de la température, la facilité de fabrication, leur élasticité et leur compatibilité avec d'autres milieux.

Les polymères peuvent être utilisés pour protéger l'environnement des déchets industriels. Les effluents industriels issus des industries de textile de la tannerie ou aussi de l'imprimerie présentent une charge polluante colorante biodégradable. (Une tannerie est un atelier où le tannage est effectué. Le tannage est un procédé chimique, consistant à transformer les peaux en cuir en les rendant plus durables et plus souples.) [2]

### **I.4.3.2. Historique**

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux qui manquaient alors. Avant 1940, il y avait déjà eu des sursauts. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900. A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories :

- ❖ Les cristalloïdes
- ❖ Les colloïdes

Les cristalloïdes sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires définies.

Les colloïdes sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies. Lorsque l'on mesurait leur masse molaire, on la trouvait supérieure à 100 000. Cela renforçait l'idée que ces molécules étaient des agrégats.

En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes. A l'époque, c'est une hérésie. (Théorie de la chimie moléculaire).

Le début des années 1950, Carothers et Flory admettent et montrent que des édifices covalents de masse moléculaire supérieure à 100 000 existent. C'est le fondement de la théorie des polymères. Dès cette époque, la notion de polymères a été établie. [3]

### **I.4.3.3. Définition**

Les polymères sont des matériaux constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales : les monomères. Ces derniers sont des molécules organiques dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone ou de silicium dans le cas des polymères siliconés.

Selon leur origine, on peut classer les polymères en trois groupes :

- **Les polymères naturels** : (cellulose, soie, caoutchouc naturel, cheveux, ...)
- **Les polymères artificiels** : dérivés des polymères naturels (acétate de cellulose, ébonite, caoutchouc réticulé par le soufre, ...)
- **Les polymères synthétiques** : obtenus par des réactions de polymérisation (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène. (PS), ...)[2]

### **I.4.3.4. structure de quelques polymères usuels**

Chaque type de polymère se caractérise par des propriétés uniques qui dépendent de la structure du monomère de départ et du mode de liaison entre les unités. Cela permet une grande diversité de propriétés et d'applications. Le tableau ci-dessous présente quelques monomères courants, les polymères correspondants, ainsi que leurs principales utilisations industrielles. [1]

Monomère	Polymère	Applications
éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polyéthylène (PE) $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	Objets moulés, tubes, films, isolement électrique
propylène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$	polypropylène (PP) $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Utilisations similaires au PE, plus rigide
tétrafluoroéthylène $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) $\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	Applications hautes températures, isolement électrique, film étirable, faible coef. frottement
styrène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	polystyrène (PS) $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Objets moulés, transparent, forme une mousse avec le pentane (PS expansé), diélectrique
methacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	poly(méthyle methacrylate) $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{O}=\text{C}-\text{O} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Plaques et tubes transparents (Cockpits d'avions) Plus cher que le PS.
chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	poly(chlorure de vinyle) $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Disques « vinyl », canalisations d'eau, avec un plastifiant : isolation fils électriques, toiles imperméables...

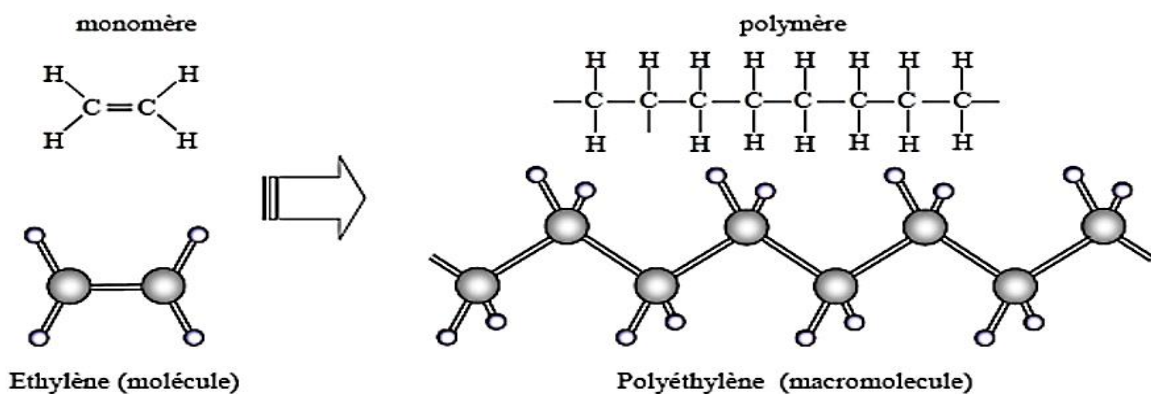
### I.4.3.5. Notion de macromolécule

La notion de macromolécule est essentielle pour comprendre les polymères

**Monomère** : Un monomère est une unité chimique de base qui peut se lier à d'autres monomères pour former une macromolécule. Les monomères sont souvent des petites molécules organiques qui ont des groupes réactifs capables de former des liaisons covalentes avec d'autres monomères lors d'une réaction de polymérisation. [1]

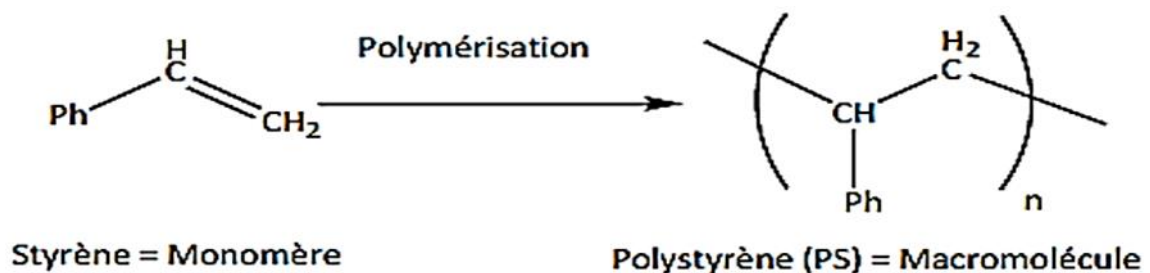
**Macromolécule** : Une macromolécule est une molécule de grande taille formée par la répétition de monomères liés entre eux par des liaisons chimiques. Les macromolécules peuvent être des polymères, Exemple :

l'éthylène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  conduit au polyéthylène  $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$  figure 5 [1]



**Figure 5 :** La forme schématique de la chaîne de polyéthylène ; le carbone C (grande sphère) et l'hydrogène H( petite sphère).

**La polymérisation :** est le processus par lequel les monomères se lient pour former des chaînes polymères. Les polymères peuvent être synthétiques, fabriqués par l'homme, ou naturels, présents dans la nature **Figure 6** . [1]



**Figure 6 :** La forme schématique de la chaîne Styrene

## I.5. Atome et liaison chimique

### I.5.1. Structure de l'atome

L'atome est construit d'un ensemble de particules élémentaires ayant des charges électriques différentes. Il est constitué d'un noyau composé de protons et de neutrons, entouré d'électrons.

Le nombre d'électrons dans l'atome neutre définit le nombre atomique  $Z$ . L'atome a une charge globale nulle car le nombre d'électrons (négatifs) correspond au nombre de protons (positifs). [4]

## I.5.2. Liaison chimique

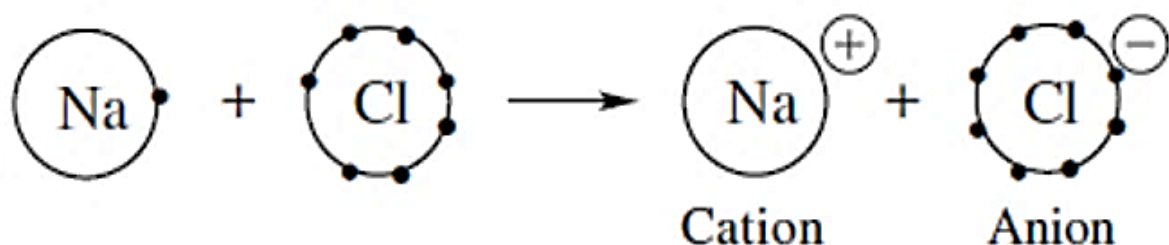
La formation d'ensembles polyatomiques stables appelés molécules implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés. La liaison chimique est un concept indispensable pour expliquer la cohésion de la matière et elle a une influence primordiale sur les propriétés des matériaux.

Les électrons qui interviennent dans la liaison chimique appartiennent en général à la couche électronique externe de l'atome, qui est plus faiblement liée au noyau ; ces électrons sont connus sous le nom d'électrons de valence. Les forces de liaison, qui sont essentiellement de nature électrostatique, résultent d'une redistribution plus ou moins importante des électrons de valence autour des noyaux atomiques impliqués dans la liaison. [4]

### I.5.2.1. Liaison ionique

En associant des atomes ayant une faible énergie d'ionisation (électropositifs) comme les métaux alcalins (Li, Na, K...) et des éléments ayant une grande électroaffinité (électronégatifs) comme les halogènes (F, Cl, Br...), on observe que les premiers ont tendance à perdre un électron et à former un ion positif, tandis que les seconds sont prédisposés à gagner un électron afin de compléter leur couche électronique extérieure et de former un ion négatif.

La liaison ionique résulte de l'association d'ions positifs et d'ions négatifs. Ainsi, lors de la réaction d'un métal alcalin avec un halogène, on observe le transfert d'un électron du métal alcalin vers l'halogène qui entraîne la formation d'un cation et d'un anion figure 7. [4]

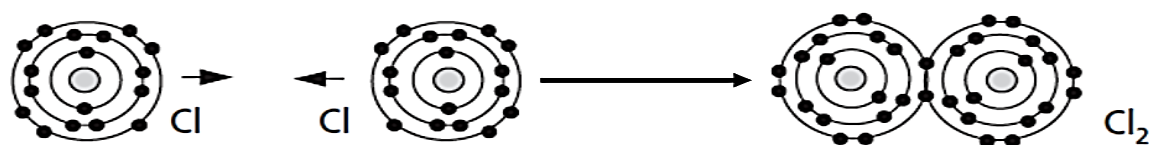


**Figure 7 :** Formation d'une liaison ionique entre le sodium (Na) et le chlore(Cl)

### I.5.2.2. Liaison covalente

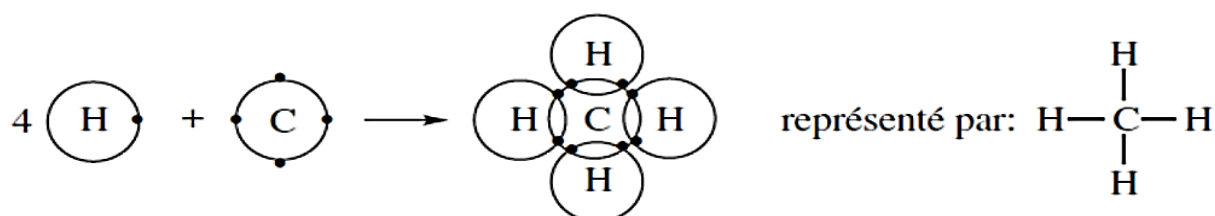
La liaison covalente résulte de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons par deux atomes dont la couche électronique externe est incomplète. Cette paire devient commune aux deux atomes qui complètent ainsi leur couche électronique externe qui acquiert la configuration des gaz rares.

Dans le cas de la liaison covalente simple, les deux atomes mettent une paire d'électrons en commun. Ainsi, la molécule de dichlore  $\text{Cl}_2$  est construite à partir de deux atomes de chlore  $\text{Cl}$  Figure 8 [4]



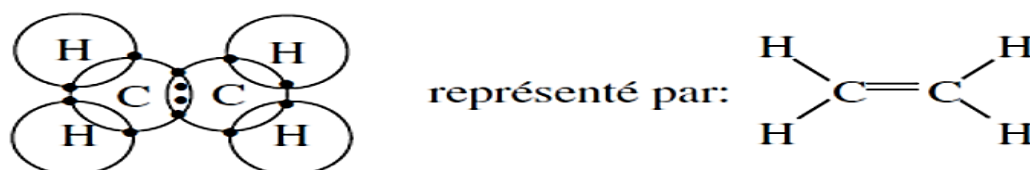
**Figure 8 :** Formation d'une liaison covalente simple dans la molécule de dichlore ( $\text{Cl}_2$ )

La liaison covalente simple se représente par une barre. A partir d'un atome de carbone (quatre électrons dans la couche externe) et de quatre atomes d'hydrogène, on obtient la molécule de méthane figure 9.



**Figure 9 :** formation de la molécule de méthane ( $\text{CH}_4$ ) par liaison covalente simple

Des liaisons multiples se forment lorsque plusieurs paires d'électrons sont mises en commun. C'est le cas de la liaison double carbone-carbone de l'éthylène qui fait intervenir deux paires d'électrons figure 10.



**Figure 10 :** structure de l'éthylène illustrant une liaison covalente entre deux atomes de carbone

### I.5.2.3. Liaison métallique

La liaison métallique est caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Ce gaz d'électrons assure la liaison entre les ions positifs. La liaison métallique est une liaison forte qui agit de manière identique (isotrope) dans toutes les directions de l'espace.

Ce type de liaison favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes. C'est la présence d'électrons mobiles qui permet d'expliquer la conductivité électrique et thermique élevée des métaux figure 11. [4]

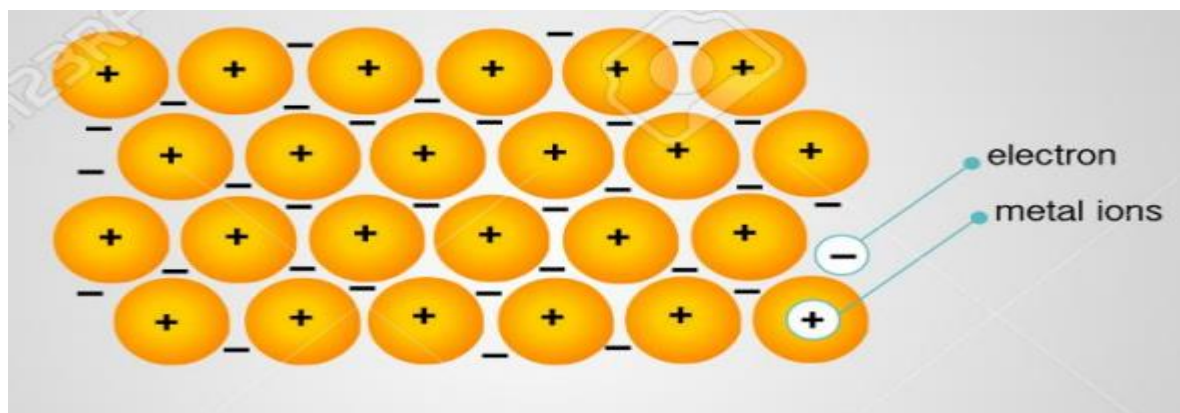


Figure 11 : schéma simplifié de la liaison métallique

### I.5.2.4 Liaisons intermoléculaires

#### a-Liaison de van der waals

Les forces de Van der Waals trouvent leurs origines dans des effets très divers liés à la présence de dipôles électriques permanents ou induits. Très souvent ces effets se produisent simultanément, ce qui rend leurs analyses plus difficiles.

La contribution essentielle aux forces de Van der Waals, est connue sous le nom de la force de dispersion de London, résultant de la combinaison du mouvement orbital des électrons et de leur répulsion mutuelle.

La répulsion entre électrons d'atomes différents agit sur leur mouvement et crée, de ce fait, des dissymétries électriques permanentes. Les dipôles fluctuent très rapidement avec le mouvement orbital des électrons et l'effet résultant est une attraction entre les dipôles induits.

Le barycentre des charges positives d'un dipôle (qu'il soit instantané, induit ou permanent) ne correspond pas au barycentre des charges négatives. Par conséquent, le système chimique (molécule, atome ... etc) est donc équivalente à un dipôle électrique, c'est-à-dire à un système de deux charges  $-\delta$  et  $+\delta$  séparées par une distance, notée  $d$ .

On caractérise alors ce dipôle électrique par son vecteur moment dipolaire orienté de la charge négative vers la charge positive dont la norme [5] :

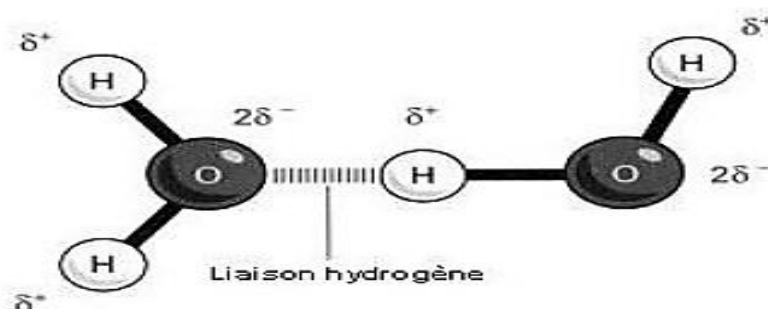
$$\mu = \delta \cdot d$$

## b. La liaison hydrogène

La liaison hydrogène peut être vue comme un cas particulier des interactions de Van der Waals. La liaison hydrogène intervient lorsque dans une molécule l'atome d'hydrogène est lié à un atome très électronégatif (comme l'oxygène ou le fluor). Il en résulte que l'unique électron de l'hydrogène se déplace vers l'atome électronégatif, ce qui fait de l'hydrogène un pôle positif capable d'attirer le doublet libre d'un autre atome électronégatif d'une molécule voisine.

L'atome d'hydrogène forme une sorte de pont. Cette liaison intervient à la fois dans les interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

Les molécules contenant un atome d'hydrogène capable d'assurer une liaison de ce type avec une autre molécule sont à titre d'exemple :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HF}$ . A la température de  $0^\circ\text{C}$ , pour l'eau, la liaison Hydrogène s'établit entre toutes les molécules d'eau, ce qui donne la glace Figure12. [5]



**Figure 12** : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

# *Chapitre II*

## *Partie théorique des calculs*

*Partie 01*

*La théorie fonctionnelle de la  
densité*

## I.1. L'équation de Schrödinger

### I.1.1. Introduction

Au début du XXe siècle, il était devenu clair que la lumière présentait une dualité onde-corpuscule, c'est-à-dire qu'elle pouvait se manifester, selon les circonstances, soit comme une particule, le photon, soit comme une onde électromagnétique. Louis de Broglie proposa de généraliser cette dualité à toutes les particules connues bien que cette hypothèse eût pour conséquence paradoxale la production d'interférences par les électrons à l'instar de la lumière ce qui fut vérifié ultérieurement par l'expérience de Davisson-Germer. Par analogie avec le photon, Louis de Broglie associa ainsi à chaque particule libre d'énergie et de quantité de mouvement une fréquence et une longueur d'onde :

$$\begin{cases} E = h\nu \\ P = \frac{h}{\lambda} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Dans les deux expressions ci-dessus, la lettre h désigne la constante de Planck. L'équation de Schrödinger, établie par le physicien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fonctionnelle dont l'inconnue est une fonction, la fonction d'onde, ce qui généralise l'approche de Louis de Broglie ci-dessus aux particules massives non relativistes soumises à une force dérivant d'un potentiel  $V(r)$ , dont l'énergie mécanique totale est classiquement :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II.2})$$

Le succès de l'équation, déduite de cette extension par utilisation du principe de correspondance, fut immédiat quant à l'évaluation des niveaux quantifiés d'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène, car elle permit d'expliquer les raies d'émission de l'hydrogène : séries de Lyman, Balmer, Brackett, Paschen, etc. [7].

### I.2. Démarche historique

Une fois établi le parallèle entre l'Optique et la mécanique Hamiltonienne, équation d'onde dans un milieu d'indice  $n$  et pulsation  $\omega$  fixée [1].

$$\left(\Delta + \frac{n^2 \omega^2}{c^2}\right) \psi(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.3})$$

On obtient l'équation de Helmholtz :

$$\left(\Delta + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)\psi(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.4})$$

Telle que  $k = \frac{n^2\omega^2}{c^2}$  ;  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$

Énergie cinétique pour une particule non relative :

$$\frac{1}{2}mv^2 = E - V(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

D'où l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + V\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

## I.2. Différentes approximation aux problèmes à N corps

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules : les noyaux et les électrons, en principe, L'équation de Schrödinger a **N corps** [7].

$$H\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (\text{I.7})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) est donnée par la relation suivante

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^P \frac{\nabla_j^2}{M_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^P \sum_{j>i}^P \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.8})$$

Dans le système unité atomique :  $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^P \frac{\nabla_j^2}{M_j} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^P \sum_{j>i}^P \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.9})$$

$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$  Energie cinétique des électrons

$-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^P \frac{\nabla_j^2}{M_j}$  Energie cinétique des noyaux

$$- \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \text{ Energie coulombiennes e-N}$$

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ Energie coulombiennes e-e}$$

$$\sum_{i=1}^P \sum_{j>i}^P \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \text{ Energie coulombiennes N-N}$$

### I.2.1. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer permet de faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. La masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron (le proton (1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 2.104 ). Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés, on néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle, due à la répulsion entre noyaux, devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [8].

$$\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \Psi_N(\{\vec{R}\}) \cdot \Psi_e(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \quad (\text{II.10})$$

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN})\Psi_e(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = E_e \Psi_e(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \quad (\text{II.11})$$

$$(T_N + V_{NN} + E_e(\{\vec{R}\}))\Psi_N(\{\vec{R}\}) = E_N \Psi_N(\{\vec{R}\}) \quad (\text{II.12})$$

### I.2.2. Approximation de Hartree

L'idée est basée sur l'hypothèse d'électron libre qui considère que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres dans un champ de potentiel moyen [9]

$$V_H(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \int \Phi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Phi_j(\vec{r}') \quad (\text{II.13})$$

$$\text{telle que } \Psi_e(\{\vec{r}\}) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(\vec{r}_i)$$

$$[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_H(\vec{r}_i) + V_{ext}(\vec{r}_i)]\Phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.14})$$

$V_{ext}(\vec{r}_i)$  Potentiel électrostatique

### I.2.3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) donc le système de Hartree n'était pas acceptable physiquement, les électrons doivent obéir à ce principe, c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif [8]

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (\text{II.15})$$

En 1930 Fock a remplacé les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater qui tient compte de l'indiscernabilité des électrons dont la fonction d'onde est antisymétrique. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater, c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [10]

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1^\uparrow(\vec{r}_1)\Phi_1^\downarrow(\vec{r}_1)\Phi_2^\uparrow(\vec{r}_1)\Phi_2^\downarrow(\vec{r}_1) & \dots & \Phi_{N/2}^\uparrow(\vec{r}_1)\Phi_{N/2}^\downarrow(\vec{r}_1) \\ \Phi_1^\uparrow(\vec{r}_2)\Phi_1^\downarrow(\vec{r}_2)\Phi_2^\uparrow(\vec{r}_2)\Phi_2^\downarrow(\vec{r}_2) & \dots & \Phi_{N/2}^\uparrow(\vec{r}_2)\Phi_{N/2}^\downarrow(\vec{r}_2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1^\uparrow(\vec{r}_{N/2})\Phi_1^\downarrow(\vec{r}_{N/2}) & \dots & \Phi_{N/2}^\uparrow(\vec{r}_{N/2})\Phi_{N/2}^\downarrow(\vec{r}_{N/2}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.16})$$

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_e(\{r_i\}) | H | \Psi_e(\{r_i\}) \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) H \Psi d\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

### I.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche différente de celle de Hartree-Fock. C'est une théorie qui utilise la densité électronique comme une fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde au contraire les autres approximations (Hartree et Hartree -Fock). L'idée est de considérer l'énergie de l'état fondamentale comme une

fonctionnelle de sa densité électronique. Donc cette théorie est soutenue par deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn [11]

#### **Théorème 1: Théorème de l'existence**

Toutes les observables moléculaire d'écoule de la connaissance de la densité électronique qui déterminé de manière unique l'Hmiltonien du système

#### **Théorème 2: Principe vibrationnelle**

Pour un potentiel fixe, la densité électronique de l'état fondamentale est celle qui minimise l'énergie totale de système

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (\text{II.18})$$

L'énergie de l'état fondamentale

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] \\ T_e[\rho(\vec{r})] &+ \int V_{ee}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ &F_{HK}[\rho(\vec{r})] \end{aligned}$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  : fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

### I.3.1. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ont noté que la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils ont montré que la densité exacte est donnée par la solution self consistente des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit [12]

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.20})$$

Pour le système auxiliaire l'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int V_s(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{telle que } T_s[\rho(\vec{r})] = T_s[\{\phi_i(\vec{r})\}] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{II.21})$$

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \rightarrow \frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + V_s(\vec{r}) - \mu = 0$$

Pour le système Réel :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{Ext}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

$J[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie de la répulsion électrostatique de Coulomb donnée en fonction du potentiel de Hartree  $(\int \rho(\vec{r}')/|\vec{r}-\vec{r}'|d\vec{r}')$  par:

$$J[\rho(\vec{r})] = \int V_H(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II. 23})$$

les équations monoélectroniques de Kohn et Sham

$$\left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 24})$$

### I.3.2. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins, cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. [12]

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

- **L'effet d'échange**, appelé aussi corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Il est directement relié au principe de Pauli. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Phi$ .
- **La corrélation de coulomb** désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock
- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de " **self interaction**" qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

### **I.3.2.1. -Approximation de la densité locale (LDA)**

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\vec{r})$ ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. [13] L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r ; \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.25})$$

$\varepsilon_{xc}$  représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme

Pour systèmes magnétiques : l'approximation de la densité locale de spin LSDA

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] d^3r \quad (\text{II.26})$$

### **I.3.2.2. -Approximation du gradient généralisé (GGA)**

L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations) est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange et corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . [14]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.27})$$

## *Partie 02*

# *BIOVA Materials Studio*

## **II.1. Introduction**

Materials Studio est une suite de logiciels de modélisation et de simulation utilisée dans le domaine de la science des matériaux. Elle est développée par la société Dassault Systèmes BIOVIA. Materials Studio est conçu pour aider les scientifiques et les ingénieurs à prédire et à comprendre les propriétés des matériaux à l'échelle atomique et moléculaire. La suite logicielle propose une large gamme d'outils et de fonctionnalités pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire, des calculs de structure électronique, des études de propriétés mécaniques, des prédictions de propriétés thermodynamiques, des modèles de surfaces et d'interfaces, ainsi que des simulations de réactions chimiques [15].

En utilisant Materials Studio, les chercheurs peuvent étudier et optimiser divers matériaux, tels que les polymères, les alliages métalliques, les nanomatériaux, les cristaux, les catalyseurs et des surfaces. Les résultats des simulations peuvent aider à guider le développement de nouveaux matériaux, à comprendre leurs propriétés physiques et chimiques, et à concevoir des matériaux plus performants dans différents domaines tels que l'énergie, l'électronique, la chimie, l'aérospatiale, etc [16].

## **II.2. Les modules de matériels studio**

Materials Studio propose plusieurs modules logiciels qui couvrent différents aspects de la modélisation et de la simulation des matériaux. Voici quelques-uns des modules les plus couramment utilisés dans la suite Materials Studio : (Materials Visualizer , Forcite , DMol3 , CASTEP , Amorphous Materials...ect).

Ces modules, ainsi que d'autres disponibles dans Materials Studio, offrent une gamme d'outils et de capacités pour la modélisation et la simulation des matériaux, permettant aux scientifiques et aux ingénieurs d'explorer et de comprendre les propriétés des matériaux à un niveau atomique et moléculaire. Dans ce travail on s'intéresse uniquement aux deux codes : CASTEP et DMol3 qu'on va élaborer selon le plan suivant (Définition du code, Quelle sont les Domaines d'application ? Comment le code réalise la modélisation moléculaire ? Les avantages) [17]

## II.3. Le code DMol3

### a. Définition de code

DMol3 est un module de simulation disponible dans le logiciel Matériels Studio. Il s'agit d'un package de calcul basé sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés électroniques et structurales des molécules, des surfaces et des clusters.

DMol3 est utilisé pour effectuer des calculs DFT de haute précision sur des systèmes moléculaires et des matériaux à l'échelle atomique. Il utilise une approche basée sur des fonctions d'onde localisées pour décrire les interactions électroniques, ce qui permet d'obtenir des résultats précis pour des systèmes complexes.

### b. Applications

DMol3 trouve des applications dans une variété de domaines de la chimie, de la chimie des matériaux et de la science des surfaces. Voici quelques-uns des domaines d'application de DMol3 :

**Chimie organique** : DMol3 est utilisé pour étudier les propriétés électroniques, les géométries moléculaires, les réactions chimiques et les mécanismes réactionnels des composés organiques. Cela peut inclure l'étude des réactions de catalyse, des réarrangements moléculaires, de la chimie de coordination, etc.

**Catalyse** : DMol3 est utilisé pour étudier les mécanismes réactionnels et les propriétés catalytiques des matériaux catalytiques. Il permet d'analyser les sites actifs, les énergies de liaison, les barrières d'activation et d'optimiser les catalyseurs pour des réactions spécifiques.

**Matériaux inorganiques** : DMol3 est utilisé pour étudier les propriétés électroniques et structurales des matériaux inorganiques tels que les oxydes, les sulfures, les halogénures, les métaux de transition, etc. Cela comprend l'analyse des bandes d'énergie, des propriétés magnétiques, des propriétés de transport, etc.

**Science des surfaces** : DMol3 est largement utilisé pour étudier les propriétés des surfaces et des interfaces. Cela comprend l'étude des énergies de surface, des structures de surface, des réactions chimiques à la surface, des adsorptions moléculaires, des propriétés de mouillage, etc.

**Nanomatériaux** : DMol3 est utilisé pour étudier les propriétés électronique structurales et réactionnelles des nanomatériaux tels que les nanocristaux, les nanotubes, les nanoparticules, etc. Il permet d'analyser les effets de taille, les interactions surface-volume, les transitions de phase, etc.

**Chimie des matériaux** : DMol3 est utilisé pour la conception et l'étude de nouveaux matériaux, tels que les matériaux pour batteries, les matériaux pour capteurs, les matériaux magnétiques, les matériaux pour cellules solaires, les matériaux pour stockage d'hydrogène, etc

Ces exemples ne sont qu'une petite partie des domaines d'application de DMol3. Sa capacité à fournir des informations détaillées sur les propriétés électroniques, les structures moléculaires, les surfaces et les interfaces en fait un outil précieux pour la recherche en chimie et en science des matériaux, permettant de mieux comprendre et prédire le comportement des systèmes moléculaires et des matériaux complexes.

### **c. Comment DMol3 réalise la modélisation moléculaire**

DMol3 réalise la modélisation moléculaire en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire les interactions électroniques dans les systèmes moléculaires [18]. Voici les étapes générales de modélisation moléculaire dans DMol3 [19]:

**Définition de la structure** moléculaire : Vous devez fournir la structure moléculaire du système que vous souhaitez modéliser. Cela comprend les positions atomiques, les types d'atomes et les liaisons chimiques.

**Discrétisation de l'espace réciproque** : DMol3 utilise une grille discrète dans l'espace réciproque pour résoudre les équations de la DFT. La taille de la grille dépend de la précision souhaitée et des détails du système moléculaire.

**Calcul des énergies électroniques** : DMol3 résout les équations de Kohn- Sham de la DFT pour obtenir les fonctions d'onde électroniques et les énergies associées pour le système moléculaire. Cela implique de résoudre un ensemble d'équations d'onde pour les électrons dans le système moléculaire.

**Optimisation géométrique** : DMol3 peut effectuer une optimisation géométrique pour trouver la configuration la plus stable de la structure moléculaire. Cela implique d'ajuster les positions atomiques jusqu'à ce que l'énergie du système atteigne un minimum.

**Calcul des propriétés moléculaires** : Une fois que les énergies électroniques et la géométrie optimisée sont obtenues, DMol3 peut calculer diverses propriétés moléculaires telles que les énergies de liaison, les moments dipolaires, les fréquences vibratoires, les spectres infrarouges, les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN), etc

**Analyse des résultats** : DMol3 fournit des outils d'analyse pour examiner les résultats de la simulation moléculaire. Cela peut inclure la visualisation de la structure moléculaire, l'analyse des spectres, l'identification des modes de vibration, l'interprétation des propriétés électroniques, etc.

Il est important de noter que DMol3 utilise des approximations et des modèles pour représenter les interactions électroniques, et les résultats obtenus peuvent nécessiter une validation expérimentale ou une comparaison avec d'autres méthodes de calcul. La modélisation moléculaire dans DMol3 permet d'étudier les propriétés électroniques, Vibratoires et structurales des molécules, de prédire les propriétés moléculaires et d'obtenir des informations détaillées sur la structure et le comportement des systèmes moléculaires.

## **II.4. Le code CASTEP**

### **a. Définition du code**

CASTEP (CAMbridge Serial Total Energy Package) est un module logiciel faisant partie de la suite Materials Studio. Il s'agit d'un puissant outil de simulation basé sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et vibratoires des matériaux.

CASTEP permet de modéliser les structures cristallines et moléculaires, de calculer les énergies de cohésion, les spectres électroniques, les propriétés optiques, les conductivités électriques, les propriétés magnétiques et bien plus encore. Il prend en compte les interactions entre les électrons et les noyaux atomiques, offrant ainsi une description précise des propriétés des matériaux. Grâce à CASTEP, les chercheurs peuvent prédire les propriétés électroniques des matériaux, telles que les bandes d'énergie, les densités d'états, les charges partielles, les moments magnétiques, etc. Il permet également de calculer les propriétés optiques, telles que les spectres d'absorption, les spectres de réflexion, les spectres d'émission, les indices de réfraction, etc [20].

En outre, CASTEP est capable de calculer les fréquences vibratoires des matériaux, fournissant des informations sur les modes de vibration, les spectres Raman, les spectres infrarouges, etc. Ces résultats aident à comprendre la stabilité des structures cristallines, les transitions de phase et les propriétés thermodynamiques [18].

## **b. Les Domaines d'application de CASTEP**

CASTEP trouve des applications dans de nombreux domaines de la science des matériaux et de la chimie. Voici quelques exemples des domaines d'application de CASTEP [21] :

**Matériaux électroniques** : CASTEP est utilisé pour étudier les propriétés électroniques des matériaux utilisés dans l'électronique, tels que les semi-conducteurs, les isolants, les conducteurs, les jonctions PN, les transistors, etc.

Il aide à prédire les bandes interdites, les niveaux d'énergie, les propriétés du transport de charge et d'autres caractéristiques électroniques.

**Catalyse hétérogène** : CASTEP est utilisé pour étudier les mécanismes réactionnels et les propriétés catalytiques des matériaux. Il permet de comprendre les étapes de réaction, les sites actifs, les énergies de liaison, les barrières d'activation et d'optimiser les catalyseurs pour des réactions spécifiques.

**Matériaux magnétiques** : CASTEP permet d'étudier les propriétés magnétiques des matériaux, tels que les moments magnétiques, les structure magnétiques, les transitions de phase magnétiques, les interactions d'échange, etc. Il est utilisé dans le domaine de la spintronique et des dispositifs de stockage de données magnétiques, etc.

**Matériaux optiques** : CASTEP est utilisé pour prédire et analyser les propriétés optiques des matériaux, y compris les spectres d'absorption, les coefficients d'extinction, les indices de réfraction, les propriétés d'émission, les propriétés photovoltaïques, etc. Cela est utile dans la conception de matériaux pour l'optoélectronique et les cellules solaires.

**Matériaux polymères** : CASTEP est utilisé pour étudier les structures, les propriétés électroniques et les propriétés mécaniques des polymères. Il permet d'analyser les transitions de phase, les propriétés diélectriques, les interactions entre les chaînes polymériques, etc.

**Matériaux nanostructures** : CASTEP est utilisé pour étudier les propriétés des

nanomatériaux, tels que les nanotubes, les nanoparticules, les surfaces et les interfaces nanoscopiques. Il permet de prédire les propriétés électroniques,

les propriétés magnétiques, les propriétés optiques et les propriétés de transport dans les nanostructures. Ces exemples ne sont qu'une petite partie des nombreux domaines d'application

de CASTEP. La flexibilité et la puissance de ce logiciel de simulation permettent aux chercheurs d'explorer et de comprendre une large gamme de matériaux et de systèmes à l'échelle atomique et moléculaire.

### **C. Comment le CASTEP réalise la modélisation moléculaire**

CASTEP fonctionne en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est une approche théorique pour décrire les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires. Voici les étapes générales de fonctionnement de CASTEP [20] :

**Définition de la structure** : Vous devez fournir la structure cristalline ou moléculaire du matériau que vous souhaitez étudier. Cela comprend les positions atomiques, les types d'atomes, les symétries, les paramètres de maille, etc

**Choix du modèle** : Vous devez choisir le modèle de fonctionnelle de la densité appropriée pour décrire les interactions échange et corrélation électronique dans votre système. Différentes fonctionnelles sont disponibles dans CASTEP, telles que la fonctionnelle de densité locale (LDA), la fonctionnelle de densité généralisée (GGA), etc.

**Discretisation de l'espace réciproque** : CASTEP effectue une discretisation de l'espace réciproque en utilisant une grille pour résoudre les équations fondamentales de la DFT. La taille de la grille dépend des détails du système et de la précision souhaitée.

**Calcul des énergies électroniques** : CASTEP résout les équations de Kohn-Sham de la DFT pour obtenir les fonctions d'onde électroniques et les énergies associées. Cela implique de résoudre un ensemble d'équations d'onde pour les électrons dans le système.

**Calcul des propriétés** : Une fois que les énergies électroniques sont obtenues, CASTEP peut calculer différentes propriétés du matériau, telles que les bandes d'énergie, les densités d'états,

les charge partielles, les moments magnétiques, les spectres optiques, les fréquences vibratoires, etc.

**Convergence et analyse** : CASTEP itère sur les calculs jusqu'à ce que les résultats convergent vers une solution stable. Vous pouvez ensuite analyser les résultats obtenus pour comprendre les propriétés électroniques, optiques, magnétiques ou vibratoires du matériau étudié.

Il est important de noter que CASTEP est un outil de simulation très avancé qui nécessite une expertise dans le domaine de la modélisation des matériaux et de la physique quantique pour une utilisation appropriée. Les résultats obtenus par CASTEP sont souvent comparés à des données expérimentales pour valider et améliorer les modèles utilisés.

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussions*

### III.1. Méthodes de calcul

Les propriétés physiques étudiées dans ce travail ont été calculées à l'aide de la méthode des ondes planes pseudopotentielles et de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code informatique CASTEP [24, 25]. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation utilisées sont l'approximation du gradient généralisé de Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) [24]. L'énergie de coupure pour les composés SrTiO<sub>3</sub> et AgNiO<sub>2</sub> a été fixée à 600 eV, et la maille utilisée pour l'échantillonnage des points k dans la première zone de Brillouin était de 6×4×6. Les états de valence suivants ont été pris en compte dans nos calculs pour les différents atomes des composés étudiés :

Sr : 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> ; Ti : 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup> ; O : 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>. Ni: 3d<sup>8</sup> 4s<sup>2</sup> Ag: 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>10</sup> 5s<sup>1</sup>  
L'optimisation géométrique, considérée comme l'une des étapes les plus importantes dans les calculs ab initio, a été soigneusement réalisée, car la structure cristalline doit être bien détendue. Dans le présent travail, la tolérance énergétique de l'optimisation géométrique a été fixée à 5×10<sup>-6</sup> eV/atome, et la force maximale de Hellmann-Feynman [29, 30] a été limitée à 1×10<sup>-4</sup> eV/Å.

Pour le calcul du polymère C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, nous avons utilisé la méthode des ondes planes pseudopotentielles et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code Dmol<sup>3</sup>. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation utilisées sont également l'approximation du gradient généralisé de Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) [24]. 700/4 4 11 Ecut et NKPT

### III.2. Propriétés structurales

Le composé AgNiO<sub>2</sub>, issu de la famille des de la fossites, cristallise dans le groupe d'espace hexagonal P6<sub>3</sub>/mmc **Figure 13.a**. Dans cette structure, les ions Ni<sup>3+</sup> sont coordonnés à six ions O<sup>2-</sup> équivalents, formant des octaèdres NiO<sub>6</sub> partageant leurs arêtes. Les ions Ag<sup>1+</sup> adoptent une géométrie linéaire, chacun étant lié à deux ions O<sup>2-</sup> équivalents. Les ions O<sup>2-</sup> sont, quant à eux, coordonnés à trois ions Ni<sup>3+</sup> équivalents et un ion Ag<sup>1+</sup>, formant ainsi un réseau de tétraèdres ONi<sub>3</sub>Ag déformés avec des connexions à la fois par les coins et par les arêtes.

Le **Tableau 1** résume les paramètres de maille des composés sélectionnés. Pour AgNiO<sub>2</sub>, les paramètres de maille sont a = 2,94 Å, b = 2,94 Å et c = 12,44 Å, ce qui est en

bon accord avec les calculs DFT antérieurs, notamment ceux issus de la base de données Materials Project ( $a = 3,00 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,00 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,32 \text{ \AA}$ ). [22]

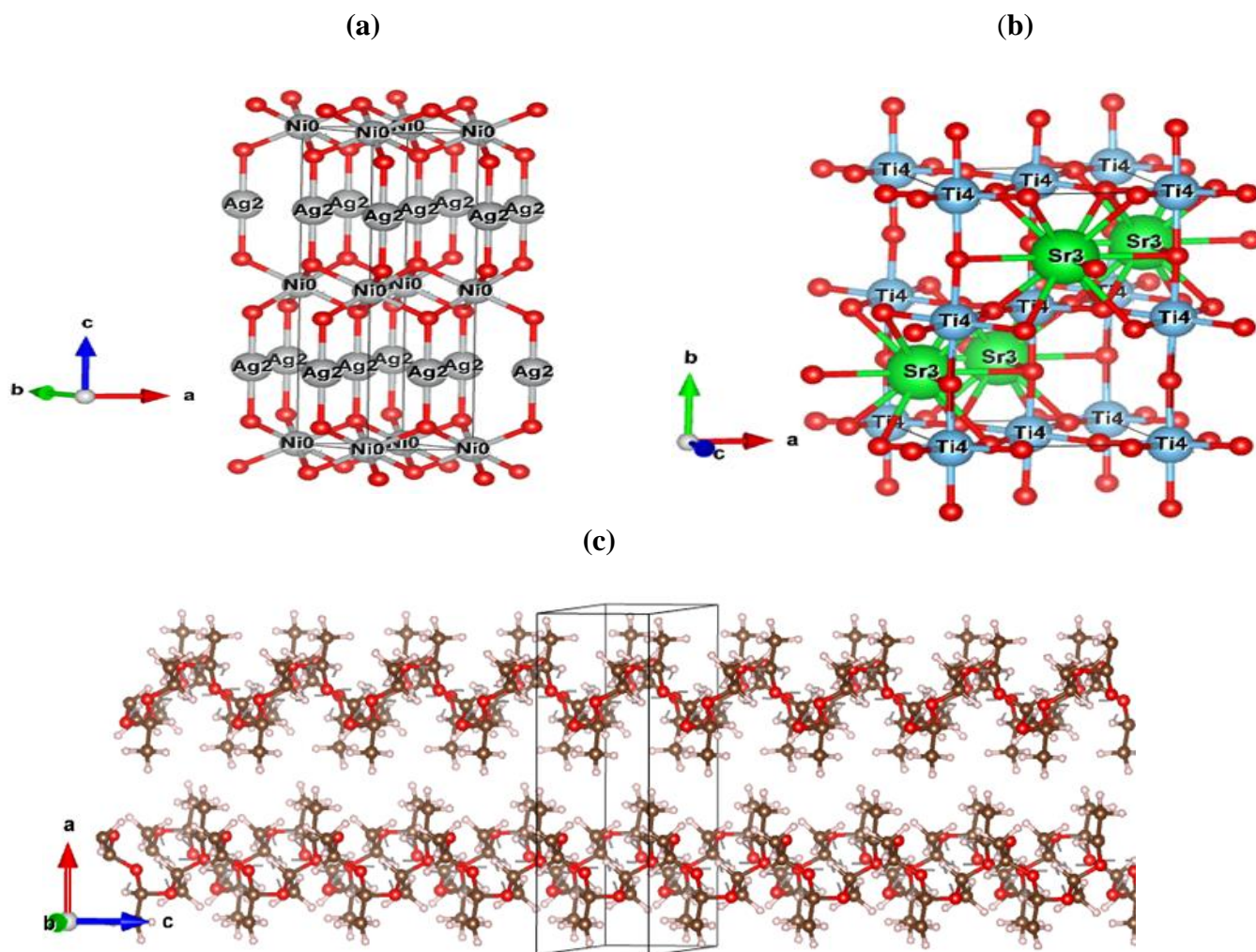
Le composé  $\text{SrTiO}_3$ , appartenant à la famille des pérovskites, présente une structure de type pérovskite orthorhombique (pseudo-cubique) et cristallise dans le groupe d'espace Pnma, comme illustré dans la **Figure 13.b**. Dans cette structure, les ions  $\text{Sr}^{2+}$  sont coordonnés à douze ions  $\text{O}^{2-}$ , formant des cuboctaèdres  $\text{SrO}_{12}$ . Ces polyèdres partagent leurs coins avec douze unités  $\text{SrO}_{12}$  équivalentes, leurs faces avec six  $\text{SrO}_{12}$  équivalentes, ainsi que leurs faces avec huit octaèdres  $\text{TiO}_6$ . Les ions  $\text{Ti}^{4+}$  sont entourés de six ions  $\text{O}^{2-}$  équivalents, formant des octaèdres  $\text{TiO}_6$  qui partagent leurs coins avec six octaèdres équivalents et leurs faces avec huit cuboctaèdres  $\text{SrO}_{12}$ . Les octaèdres connectés par les coins ne présentent pas d'inclinaison. Chaque ion  $\text{O}^{2-}$  est lié, selon une géométrie linéaire déformée, à quatre  $\text{Sr}^{2+}$  et deux  $\text{Ti}^{4+}$ .

Les paramètres de maille de  $\text{SrTiO}_3$  sont  $a = 5,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,85 \text{ \AA}$  et  $c = 5,57 \text{ \AA}$ , comme indiqué dans le **Tableau 1**, avec un volume de cellule unitaire de  $243,10 \text{ \AA}^3$ , ce qui est nettement plus grand que celui rapporté pour la phase cubique (Pm-3m,  $V = 59,77 \text{ \AA}^3$ ). À ce jour,

**La Figure 13.c** illustre la structure cristalline du composé polymère  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , classé dans la famille des polyéthers. La structure présente une organisation en deux couches, avec des chaînes polymériques probablement alignées dans le plan (a–b) et empilées le long de l'axe c. Les paramètres de maille calculés sont  $a = 15,97 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,97 \text{ \AA}$  et  $c = 5,10 \text{ \AA}$

**tableau 1,**

indiquant une configuration quasi bidimensionnelle avec une symétrie planaire carrée dans le plan basal. Cette organisation en couches suggère un comportement semi-cristallin, où l'empilement pourrait être gouverné par des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogène faibles entre les chaînes polymériques adjacentes



**Figure 13 :** Les représentations structurales des trois composés étudiés : (a) le matériau métallique de type delafossite AgNiO<sub>2</sub>, (b) le matériau céramique à structure pérovskite SrTiO<sub>3</sub>, et (c) le composé polymère de formule moléculaire C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O.

**Tableau 1 : Paramètres de maille et groupes d'espace des composés sélectionnés**

Composé	Paramètre de maille (Å°)	Group d'espace
AgNiO <sub>2</sub>	a = 2.94 , b = 2.94, c = 12.44 (a = 3.00 b = 3.00 c = 12.32)*	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
SrTiO <sub>3</sub>	a = 5.56, b = 7.85, c = 5.57	<i>Pnma</i>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	a = 15.97 b = 15.97 c = 5.10	

### III.3. Propriétés électroniques

#### a. structure de band

##### i. AgNiO<sub>2</sub>

La structure de bandes électroniques est présentée dans la **figure 16**, où les points de haute symétrie G–A–H–K représentent les trajets dans la première zone de Brillouin. Il ressort de cette figure que le matériau présente trois principales zones de liaison. Les bandes plates, correspondent à des états non liants où les électrons ne participent pas de manière significative aux interactions de liaison. En revanche, les bandes situées autour de –20 eV et dans l'intervalle –18 eV à –20 eV présentent des dispersions ondulées, indiquant une implication des électrons dans les liaisons chimiques. Par ailleurs, la continuité des bandes traversant le niveau de Fermi confirme le caractère métallique du composé, en l'absence de gap électronique.

##### ii. SrTiO<sub>3</sub>

La structure de bandes électroniques du SrTiO<sub>3</sub>, représentée dans la **figure 16**, illustre la dispersion des bandes le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, désignées par le chemin G–Z–T–Y–S–X–U–R. Le composé présente un gap direct situé au niveau du point  $\Gamma$  (Gamma). La présence de bandes plates, reflète des états électroniques non liants, avec une contribution négligeable aux interactions chimiques. En revanche, les bandes situées vers –20 eV et dans l'intervalle –6 eV à 0 eV montrent une dispersion marquée, ce qui indique une participation active des électrons aux liaisons chimiques. Le matériau présente un gap de 1,911 eV, ce qui confirme son comportement semi-conducteur.

##### iii. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O

La structure de bandes électroniques du composé polyéther C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, illustrée dans la figure 3.2, montre la dispersion de l'énergie le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, suivant le chemin Z–A–M–G. Le matériau présente un gap direct situé au niveau du point  $\Gamma$  (Gamma). Le composé présente un gap électronique de 5,6 eV, ce qui confirme son caractère isolant et correspond aux propriétés électroniques typiques des matériaux polymères.

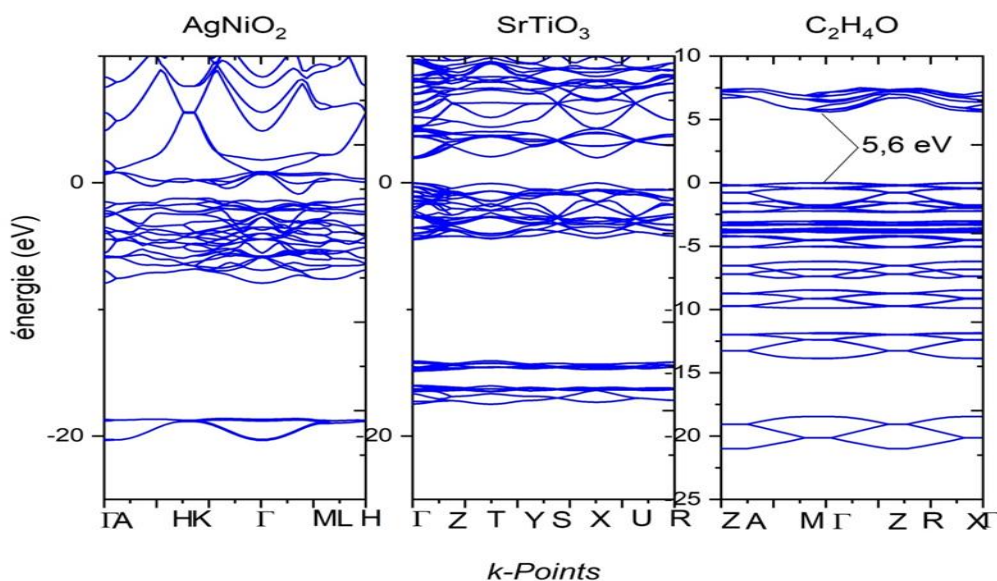
Les propriétés électroniques de AgNiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O révèlent des comportements distincts, étroitement liés à la nature des liaisons chimiques et à leur classification structurale. AgNiO<sub>2</sub>, un composé métallique de type delafossite, ne présente aucun gap électronique, ce qui est typique d'un comportement métallique. Cette propriété résulte de la présence

d'électrons délocalisés issus des liaisons métalliques, générant des niveaux d'énergie continus autour du niveau de Fermi, favorisant ainsi la conductivité électrique.

À l'opposé, SrTiO<sub>3</sub>, un matériau céramique à structure pérovskite, présente un gap direct d'environ 1,91 eV au point  $\Gamma$ , caractéristique d'un semi-conducteur. Ce comportement découle de liaisons iono-covalentes mixtes entre les ions Ti<sup>4+</sup> et O<sup>2-</sup>. La covalence partielle conduit à la formation de bandes d'énergie distinctes, permettant l'existence d'un gap exploitable dans les dispositifs optoélectroniques.

En revanche, le composé polymère C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (polyéther) montre un large gap de 5,6 eV, typique d'un isolant. Ce large intervalle interdit est dû à la présence de liaisons covalentes localisées, entraînant une forte séparation entre les bandes de valence et de conduction. Dans les polymères, ce type de liaison limite le recouvrement des orbitales, ce qui empêche la mobilité électronique et rend le matériau non conducteur dans des conditions normales.

La tendance observée montre clairement que le degré de localisation des électrons dans les liaisons chimiques influence directement la valeur du gap électronique : les liaisons métalliques délocalisées dans AgNiO<sub>2</sub> mènent à un gap nul (métal), les liaisons partiellement délocalisées dans SrTiO<sub>3</sub> conduisent à un gap modéré (semi-conducteur), et les liaisons covalentes fortement localisées dans C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O produisent un large gap (isolant).



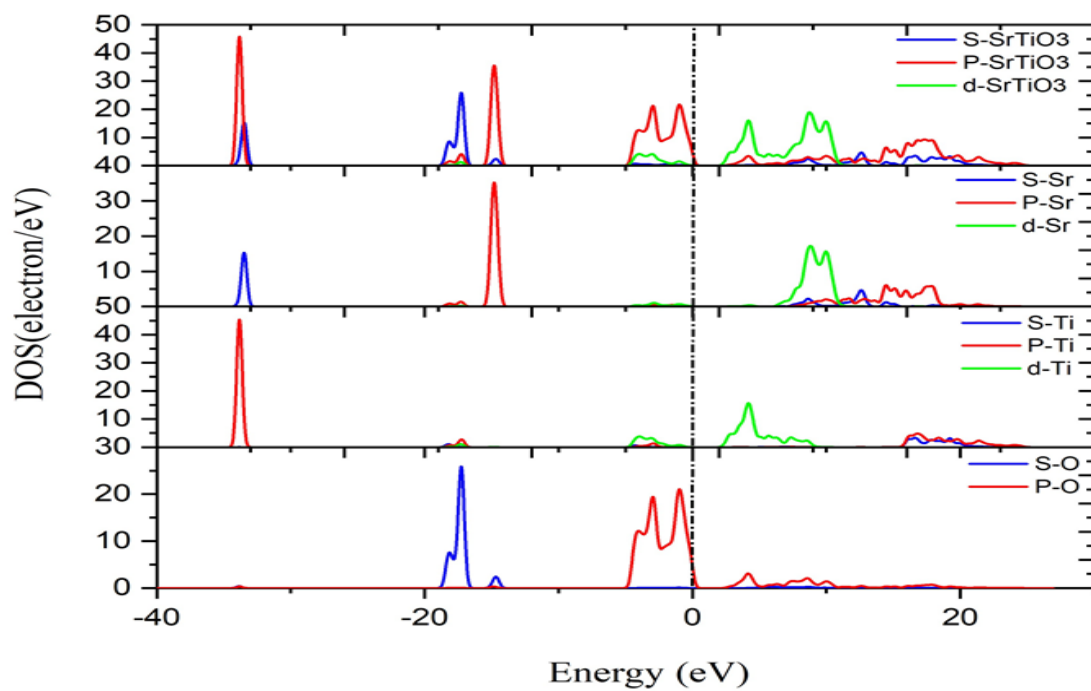
**Figure 14 :** Représentation comparative des structures de bande des composés SrTiO<sub>3</sub> (semi-conducteur), AgNiO<sub>2</sub> (métallique) et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (isolant), illustrant leurs différentes propriétés électroniques.

La répartition des électrons selon les niveaux d'énergie est appelée densité d'états (DOS), représentée dans les **Figures 17, 18 , et 19**. Nous constatons qu'il y a une déformation dans la distribution électronique et la formation d'une liaison lorsque la courbe présente une asymétrie dans ses dimensions. Cette observation nous conduit aux conclusions suivantes :

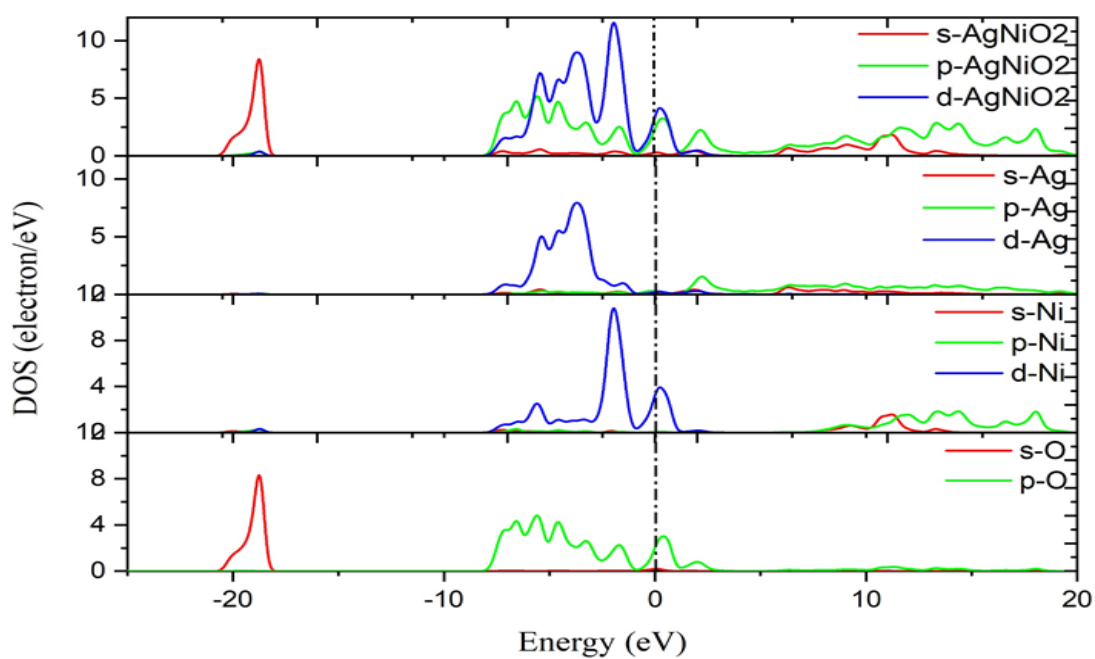
1- **SrTiO<sub>3</sub>** : dans la **figure 17** , Il existe une déformation dans la distribution des électrons entre l'orbitale s de l'oxygène et l'orbitale p du sélénium, ainsi qu'entre l'orbitale p et l'orbitale d du titane. De plus, on observe une interaction entre l'orbitale p de l'oxygène et l'orbitale d du sélénium, ainsi qu'entre l'orbitale p du sélénium et l'orbitale p du titane. Par ailleurs, le gap énergétique se forme entre l'orbitale p de l'oxygène (bande de valence) et l'orbitale d du titane (bande de conduction).

2- **AgNiO<sub>2</sub>** : On observe dans la **figure 18** une déformation dans la distribution des électrons entre l'orbitale s de l'oxygène et l'orbitale d du nickel. De plus, il y a une interaction entre l'orbitale p de l'oxygène et l'orbitale d de l'argent, ainsi qu'entre l'orbitale p et l'orbitale s de l'argent.

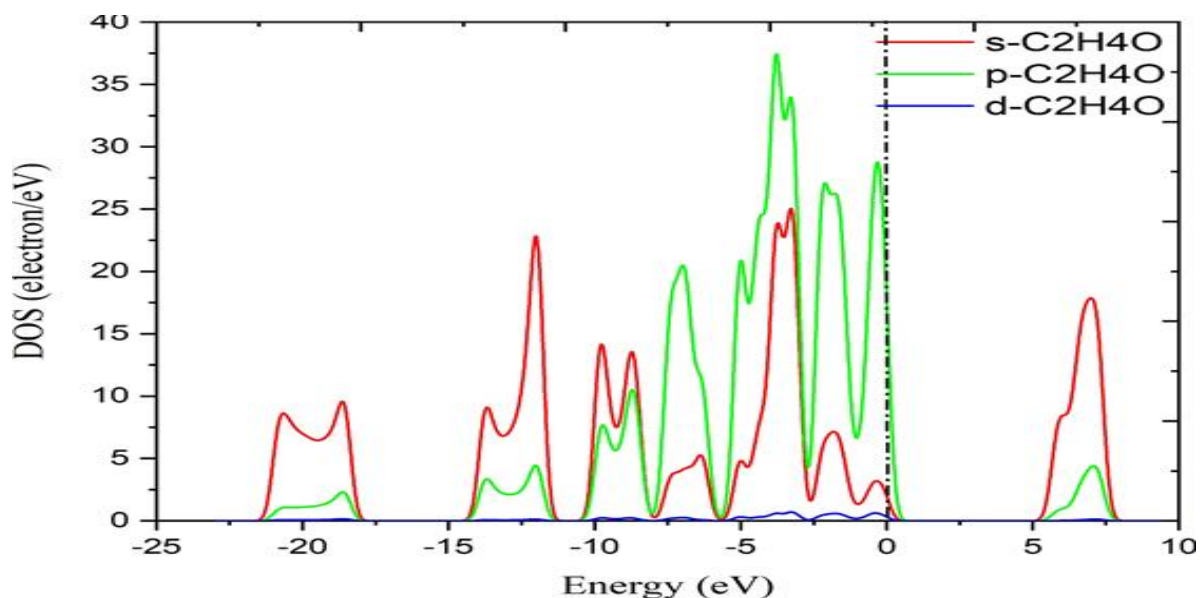
3- **C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O** : La densité d'états projetée (PDOS) de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (**figure 19**) montre que la structure électronique est principalement régie par les orbitales s et p, avec une contribution négligeable des orbitales d, ce qui est attendu pour un composé organique constitué d'éléments légers. La bande de valence profonde (entre environ -23 eV et -12 eV) est dominée par les états s, tandis que la région proche du niveau de Fermi (-10 eV à 0 eV) est largement occupée par les états p, indiquant une forte hybridation des orbitales p dans les liaisons. Une zone sans densité d'états autour de 0 eV révèle l'existence d'un gap énergétique fini, ce qui suggère que le composé se comporte comme un semi-conducteur ou un isolant. Dans la bande de conduction (au-dessus de 0 eV), les orbitales s et p contribuent, avec un pic notable des états s autour de 6 eV.



**Figure 17** : Densité d'états électronique du composé semi-conducteur  $\text{SrTiO}_3$



**Figure 18** : Densité d'états électronique du composé métallique  $\text{AgNiO}_2$



**Figure 19** : Densité d'états électronique du polymère isolant C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O

## b. Analyse de Mulliken

### i. SrTiO<sub>3</sub>

L'analyse de population de Mulliken du composé pérovskite SrTiO<sub>3</sub> (voir **tableau 2**) révèle une nature de liaison mixte ionique-covalente. Les atomes d'oxygène portent une charge négative partielle ( $\sim -0,703$  e), indiquant une accumulation significative d'électrons et suggérant des liaisons covalentes polaires, en particulier avec les atomes de titane. Le titane présente une charge positive partielle ( $+0,686$  e), nettement inférieure à son état d'oxydation formel (+4), ce qui confirme un partage d'électrons et une forte hybridation entre les orbitales 3d du Ti et 2p de l'O. En revanche, le strontium affiche une charge positive presque complète ( $+1,426$  e), proche de l'état formel +2, avec un recouvrement orbitalaire minimal, ce qui confirme des interactions Sr-O essentiellement ioniques. Cette répartition des charges explique le comportement semi-conducteur du SrTiO<sub>3</sub>, où la bande de valence est dominée par les orbitales 2p de l'oxygène et la bande de conduction par les orbitales 3d du titane, résultant des liaisons covalentes polaires Ti-O.

À partir du **tableau 3**, nous confirmons que les liaisons Ti-O présentent des populations de liaison élevées, comprises entre 0,52 et 0,53, avec des longueurs de liaison relativement courtes autour de 1,97 Å. Ces valeurs indiquent une forte interaction covalente polarisée entre le titane et l'oxygène, liée à un important recouvrement des orbitales Ti 3d et O 2p, ce qui est essentiel pour les propriétés électroniques semi-conductrices de SrTiO<sub>3</sub>. En revanche, les

liaisons Sr–O montrent des populations bien plus faibles, allant de  $-0,11$  à  $0,04$ , et des longueurs de liaison plus longues, de  $2,62$  à  $2,87$  Å, témoignant d’interactions principalement ioniques avec un faible recouvrement orbital. Enfin, les interactions O–O ont des populations négatives faibles (entre  $-0,07$  et  $-0,03$ ) et des distances de l’ordre de  $2,78$  à  $2,80$  Å, ce qui reflète l’absence de liaison directe et la présence d’interactions répulsives entre atomes d’oxygène. Cette analyse confirme donc la coexistence de liaisons covalentes fortes Ti–O et de liaisons ioniques Sr–O dans la structure de SrTiO<sub>3</sub>, en accord avec la répartition électronique observée.

**Tableau 2 : Populations atomiques de Mulliken pour le composé SrTiO<sub>3</sub>**

Species	Ion	S	P	d	F	Total	Charge (e)
O	1–8	1.831	4.873	0.000	0.000	6.704	-0.704
O	9–12	1.831	4.872	0.000	0.000	6.703	-0.703
Ti	1–4	2.363	6.773	2.177	0.000	11.314	+0.686
Sr	1–4	2.058	5.919	0.598	0.000	8.574	+1.426

**Tableau 3 : Populations de liaison et longueurs de liaison moyennes dans le pérovskite SrTiO<sub>3</sub>**

Bond	Population	Length (Å)
O – Ti	0.52 – 0.53	~1.97
O – Sr	-0.11 to 0.04	2.63 – 2.87
O – O	-0.03 to -0.07	~2.78

## ii. AgNiO<sub>2</sub>

L’analyse de population de Mulliken du composé AgNiO<sub>2</sub>, présenté dans le **tableau 4**, révèle une distribution électronique cohérente avec la nature métallique de ce matériau de la famille des délafossites. Les atomes d’oxygène portent une charge partielle négative modérée (environ  $-0,564$  e), tandis que les atomes de nickel présentent une charge positive significative ( $+0,922$  e), indiquant un transfert partiel d’électrons. Les atomes d’argent montrent une charge positive plus faible ( $+0,206$  e), ce qui est compatible avec leur comportement conducteur.

Comme le montre le **tableau 5**, les liaisons Ni–O présentent les plus fortes populations de liaison ( $\sim 0,74$ ) et une courte distance d’environ  $1,96$  Å, ce qui suggère une interaction électronique notable. Toutefois, ces valeurs ne doivent pas être interprétées comme des liaisons covalentes classiques, car le système présente une délocalisation électronique

caractéristique des liaisons métalliques. Les liaisons Ag–O, quant à elles, possèdent des populations faibles ( $\sim 0,15$ ) et des distances plus longues ( $\sim 2,14 \text{ \AA}$ ), ce qui traduit des interactions plus faibles, typiques d'un environnement métallique.

Ces résultats confirment que la structure d'AgNiO<sub>2</sub> est dominée par des liaisons métalliques, sans présence de liaisons covalentes ou ioniques nettes, ce qui explique son comportement métallique et l'absence de bande interdite.

**Tableau 4 : Charges de Mulliken résumées dans AgNiO<sub>2</sub>**

Élément	Nombre d'atomes	Charge moyenne (e)
O	4	-0.564
Ni	2	+0.922
Ag	2	+0.206

**Tableau 5: Populations de liaison et longueurs de liaison moyennes dans le AgNiO<sub>2</sub>**

Liaison	Population	Longueur (Å)
Ni–O	0.74	1.96
Ag–O	0.15	2.14

# *Conclusion Générale*

Dans cette étude, nous avons mené une analyse approfondie des propriétés structurales et électroniques de trois composés distincts :  $\text{AgNiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  et le polymère  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Les calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont permis de caractériser la nature des liaisons chimiques, la structure de bande électronique ainsi que la densité d'états de chacun de ces matériaux.

Les résultats obtenus montrent une corrélation claire entre la nature des liaisons chimiques et le comportement électronique. Le composé  $\text{AgNiO}_2$  présente une structure métallique typique, sans gap électronique, liée à la présence d'électrons délocalisés. Le  $\text{SrTiO}_3$ , quant à lui, affiche un comportement semi-conducteur avec un gap direct modéré, résultant de liaisons iono-covalentes. Enfin, le polymère  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  se distingue par un large gap électronique, révélant un caractère isolant dû à la forte localisation des électrons dans les liaisons covalentes.

Ces résultats soulignent l'importance de la structure cristalline et du type de liaison dans la détermination des propriétés électroniques des matériaux, offrant ainsi des perspectives intéressantes pour des applications dans le domaine des matériaux fonctionnels, optoélectroniques et de l'ingénierie des polymères.

## Références

- [1]. Dr.Benyamina Melouka . Cours de Matériaux 2. Département de Génie Mécanique. ENPO-MA. melouka.benyamina@enp-oran.dz
- [2]. Cours Classes des Matériaux et des Polymères .faculté de chimie Département de Génie des Matériaux . Master I Génie des Polymères. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf
- [3].Dr KEBIR-MEDJHOUDA Aouali Zohra. Matériaux II : Polymères et composites. Université Ibn Khaldoun – Tiaret. Faculté des sciences de la matière. Département de chimie
- [4]. Dr Ch BOUCHAMENI ÉP MENHANE cours La Liaison Chimique. université mentori 1 institut des sciences vétérinaires . Département préclinique .
- [5] Dr Ch BOUCHAMENI ÉP MENHANE université mentori 1 institut des sciences vétérinaires chimie 2018-2019
- [6] Histoire des techniques – sous la direction de Bertrand Gille, Gallimard, collection "La Pléiade", 1978
- [7] K. G. Dyall and K. Fægri Jr, Introduction to relativistic quantum chemistry. Oxford University Press, 2007.
- [8] M. Born, "R. · Oppenheimer," Ann Phys., vol. 84, p. 457, 1927.
- [9] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion," presented at the Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge University Press, 1928, pp. 111–132.
- [10] V. Fock, "Approximation method for the solution of the quantum mechanical multibody problems," Z Angew Phys, vol. 61, pp. 126–148, 1930.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, "Density functional theory (DFT)," Phys Rev, vol. 136, no. 1964, p. B864, 1964.
- [12] W. Kohn and L. Sham, "Physical review, 140," A1133, vol. 2, 1965.
- [13] R. Parr and W. Yang, "oxford University Press; new york: 1989," Density- Funct. Theory At. Mol., vol. 16, 1989.

[14] A. St.-Amant, W. D. Cornell, P. A. Kollman, and T. A. Halgren, “Calculation of molecular geometries, relative conformational energies, dipole moments, and molecular electrostatic potential fitted charges of small organic molecules of biochemical interest by density functional theory,” *J. Comput. Chem.*, vol. 16, no. 12, pp. 1483–1506, 1995.

[15] “Materials Studio Overview.” [https://www.gga.asia/en/Product\\_Information/Materials\\_Sciences/abo\\_ut\\_news\\_detail/103](https://www.gga.asia/en/Product_Information/Materials_Sciences/abo_ut_news_detail/103) (accessed Jun. 20, 2023).

[16] “Materials Studio - PaNdata Software.” <https://software.pan-data.eu/software/86/materials-studio> (accessed Jun. 20, 2023).

[17] “Materials Studio | The Minnesota Supercomputing Institute.” <https://www.msi.umn.edu/sw/materials-studio> (accessed Jun. 20, 2023).

[18] “DMol3 - NCI Help - Opus - NCI Confluence.” <https://opus.nci.org.au/display/Help/DMol3> (accessed Jun. 20, 2023).

[19] “Quantum 1 Modules - DMol3--Keyword Reference.” [http://www.chem.cmu.edu/courses/09-560/docs/msi/quantum/E\\_DMol3Xref.html](http://www.chem.cmu.edu/courses/09-560/docs/msi/quantum/E_DMol3Xref.html) (accessed Jun. 20, 2023).

[20] “CASTEP.” <https://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/abtcastep.htm> (accessed Jun. 20, 2023).

[21] “Materials Studio: CASTEP Guide”.

[22] Les paramètres de maille obtenus sont en bon accord avec les calculs DFT antérieurs, notamment ceux issus de la base de données Materials Project (Jain et al., 2013).

## Résumé

Ce mémoire traite de la relation entre les liaisons interatomiques et les propriétés des matériaux, notamment les métaux, les céramiques et les polymères. L'étude montre comment la nature des liaisons chimiques (métalliques, ioniques ou covalentes) influence directement les propriétés physiques et électroniques des matériaux, comme la conductivité, la dureté ou la bande interdite. À l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des logiciels de simulation CASTEP et DMol<sup>3</sup>, trois composés types ont été analysés : AgNiO<sub>2</sub> (métallique), SrTiO<sub>3</sub> (semi-conducteur) et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (isolant). Les résultats montrent que la nature des liaisons détermine le comportement électronique, soulignant l'importance de la structure atomique pour le développement de matériaux adaptés aux applications technologiques.

**Mots clés :** Liaisons chimique, Propriétés des matériaux, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité,

## المخلص

تتناول هذه المذكرة دراسة العلاقة بين الروابط الكيميائية للذرات وخصائص المواد المختلفة، مثل المعادن، السيراميك، واللدائن. تم التركيز على كيفية تأثير نوع الروابط (معدنية، تكافؤية، أيونية) على الخصائص الفيزيائية والإلكترونية للمادة، مثل الموصلية والفجوة الطاقوية والصلابة. تم استخدام منهجية DFT ( نظرية دالة الكثافة ) وأدوات محاكاة مثل CASTEP وDMol<sup>3</sup> لتحليل ثلاثة مركبات تمثيلية: مركب معدني (AgNiO<sub>2</sub>) ، مركب سيراميك (SrTiO<sub>3</sub>)، ومركب بوليمير . [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>n</sup> أظهرت النتائج أن طبيعة الرابطة تحدد سلوك المادة، حيث كان AgNiO<sub>2</sub> موصلًا، و SrTiO<sub>3</sub> شبه موصل، و [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>n</sup> عازلاً، مما يبرز أهمية فهم البنية الذرية لتوجيه استخدام المواد في التطبيقات التكنولوجية.

**الكلمات المفتاحية:** الروابط الكيميائية، خصائص المواد، نظرية الكثافة الدالية.

## Abstract

This thesis explores the relationship between interatomic bonding and the properties of materials, particularly metals, ceramics, and polymers. It demonstrates how the type of chemical bonding (metallic, ionic, or covalent) directly affects a material's physical and electronic properties such as conductivity, hardness, and band gap. Using Density Functional Theory (DFT) and simulation tools like CASTEP and DMol<sup>3</sup>, three representative compounds were analyzed: AgNiO<sub>2</sub> (metallic), SrTiO<sub>3</sub> (semiconducting), and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (insulating). The results highlight that the nature of atomic bonding governs electronic behavior, emphasizing the crucial role of atomic structure in designing materials for technological applications.

**Key words :** Chemical bonding, Materials properties, Density Functional Theory.