

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 عمّار ثلجي بالأغواط  
UNIVERSITÉ D'AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
Faculté des sciences  
قسم علوم المادة  
Département de sciences de la matière



## Mémoire de Master

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Par : Boufatah Saloua

### THEME

**Modélisations moléculaires et simulation des matériaux**

Défendu devant le jury formé par :

Président de jurée	Mr. Arar Rabie	MCA
Examinatrice	Mme. Haboul Zoulikha	Pr
Examinatrice	Mme. El Hamraa Fatima	MCA
Encadreur	Mr. Benghia Ali	MCA
Co-encadreur	Mr. Maabed Said	MCA

2022/2023

## **Remerciement**

Je tiens tout d'abord à remercier infiniment l'Université Amar Thlidji de  
Laghouat.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes

Toute ma gratitude et mon appréciation

A mon encadreur Mr.Ben Ghia pour avoir proposé et dirigé ce travail

Et mon Mr.Maabed Said d'avoir donné son temps pour mettre à ma  
disposition

Tous les moyens nécessaires.

Je lui suis très reconnaissant pour son aide, ses conseils, ses  
compétences, mais aussi pour

Sa bonne humeur et sa hauteur modeste.

Je remercie également les membres du jury

Pour avoir accepté d'examiner ce travail et de l'enrichir de ses  
propositions.

**Boufatah Saloua**

## Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **ARABI**

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **Fatima Zohra Benssaid.**

A mon défunt grand père **Benssaid Slimane**, que dieu lui fasse miséricorde

A ma grand-mère **DJALAOUI ZAHIA** que duie la donne une longue vie  
A mes chères sœurs **DOUAA** et **ABIR** et mes copines qui n'a pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études  
**Anfal Begagra** et son fiancé **Mohammed Elsaid Sarhani, djamal chougrani** et **Mr. Guibadj Djamel** que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur

A toute ma famille que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

# List de figures

Figure I-1 Organigramme du calcul du cycle auto-consistant de la DFT	13
Figure I-2 illustration des zones de Brillouin [11]	17
Figure I-3 Représentation schématique de la méthode du pseudo-potentiel.	18
Figure II-1 logo du MATERIEL STUDIO [1]	21
Figure IV-1 Structure chimique de quelques types d'hydrocarbures[3]	42
Figure IV-2 Structure chimique des glucides de glucose[5]	42
Figure IV-3 Structure chimique des Hydroxyphényl de Paracétamol[7]	43
Figure IV-4 La géométrie de la molécule O <sub>2</sub>	45
Figure IV-5 La géométrie de la molécule CO <sub>2</sub>	46
Figure IV-6 La géométrie de la molécule H <sub>2</sub> O	46
Figure IV-7 La géométrie de la molécule CH <sub>4</sub>	47
Figure IV-8 La géométrie de la molécule C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	48
Figure IV-11 réaction de dissociation de Lactose	50
Figure IV-12 la géométrie de Lactose	50
Figure IV-13 l'enthalpie de Lactose	50
Figure IV-14 la géométrie de Galactose	50
Figure IV-15 l'enthalpie de Galactose	51
Figure IV-16: la géométrie de Glucose	51
Figure IV-17 l'enthalpie de Glucose	51
Figure IV-18 la géométrie de H <sub>2</sub> O	51
Figure IV-19 l'enthalpie de H <sub>2</sub> O	52
Figure IV-20 la réaction de la synthèse	53
Figure IV-21 La molécule para-aminophénol	53
Figure IV-22 l'enthalpie de Para-aminophénol	53
Figure IV-23 la géométrie de l'Anhydride éthanoïque	53
Figure IV-24 l'enthalpie de l'Anhydride éthanoïque	54
Figure IV-25 la géométrie de Paracétamol	54
Figure IV-26: l'enthalpie de Paracétamol	54
Figure IV-27 la géométrie d'acide éthanoïque	54
Figure IV-28 l'enthalpie d'acide éthanoïque	55
Figure V-1 la structure des bandes[1]	62
Figure V-2 gap de HOMO-LUMO [4]	63
Figure V-3 la géométrie optimisée de Propane	64
Figure V-4 DOS de Propane	64
Figure V-5 DOS en 2D de Propane	65
Figure V-6 DOS en 3D de Propane	65
Figure V-7: HOMO et LUMO de Propane	66
Figure V-8 la géométrie optimisée de Glucose	66
Figure V-9 DOS de Glucose	67
Figure V-10 DOS en 2D de Glucose	68
Figure V-11 DOS en 3D de Glucose	68
Figure V-12 HOMO et LUMO de Glucose	69
Figure V-13 le spectre électromagnétique[6]	71
Figure V-14 spectre d'absorption de Glucose	71
Figure V-15 spectre d'absorption de Propane	72
Figure V-16 spectre d'absorption de Lactose	73
Figure VI-1 Diagramme d'énergie totale en fonction d'Ecut	79

Figure VI-2	Diagramme d'énergie totale en fonction de $N_{kpt}$	80
Figure VI-3	les paramètres expérimentaux.	80
Figure VI-4	les paramètres théoriques.	81
Figure VI-5	rapport des propriétés mécaniques généré par CASTEP	82

## List des tableaux

La Comparaison en détail du résultat obtenu avec la résultat expérimentale dans le tableaux <b>Tableau III-5 pages 52</b>	48
Tableau IV-1 les paramètres nécessaires pour calculer l'énergie et l'enthalpie de combustion de molécule C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	48
La Comparaison en détail du résultat obtenu avec la résultat expérimentale dans le tableaux <b>Tableau III-5 pages 52</b>	49
Tableau IV-4: les paramètres nécessaires pour calculer l'énergie et l'enthalpie de combustion de molécule Lactose	52
Tableau IV-5 les paramètres nécessaires pour calculer l'énergie et l'enthalpie de La réaction du processus respiratoire	52
Tableau III-6 les paramètres nécessaires pour calculer l'énergie et l'enthalpie de La synthèse de Paracetamol	55
Tableau IV-7 les résultats des hydrocarbures	55
Tableau IV-8 Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques des hydrocarbures	56
Tableau IV-9 Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques des carbohydrates et synthèse de Paracetamol	56
Tableau IV-1 discussion des résultats électroniques	69
Tableau V-2 discussion des résultats optiques	73
Tableau VI-1 Comparaison les paramètres de maille expérimentale et théorique et calculé	81

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b>	<b>X</b>
Références	5
<b>Chapitre I : la partie théorique des calculs</b>	<b>6</b>
<b>Partie 01 : La théorie fonctionnelle de la densité</b>	<b>7</b>
I.1. Introduction	8
I.2. L'équation de Schrödinger	8
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	8
I.4. L'approximation de Hatree et Hatree-Fock	9
I.5. Théorie de la densité fonctionnelle	10
I.6. Fonctionnelle d'échange et corrélation	13
I.7. DFT dans les systèmes cristallins	14
I.8. L'approche du pseudo-potential et des ondes planes	17
I.9. Références	18
<b>Partie 02 : BIOVA Material Studio</b>	<b>20</b>
II.1. Introduction	21
II.2. Les modules de matériels studio	21
II.3. Le code CASTEP	22
II.4. Le code DMol3	25
II.5. 2.3. la différence entre le code CASTEP et DMOL3	29
II.6. Conclusion	31
II.7. Références	31
<b>Chapitre II : calculs par Dmol3</b>	<b>33</b>
<b>Partie 01 : L'optimisation des molécules diatomiques</b>	<b>34</b>
I.1. Introduction	35
I.2. Logiciel utilisé	35
I.3. Rappel sur les molécules simulées dans le TP :	35
I.4. Les objectifs du TP :	35
I.5. L'idée de réalisation :	35
I.6. Conclusion	40
<b>Partie 02 : L'optimisation structurale de type (<math>C_xH_y</math> et <math>C_xH_yO_z</math>)</b>	<b>41</b>
II.1. Introduction	42
II.2. Rappel sur les molécules simulées dans le TP	42

II.3. Les objectifs du TP	43
II.4. Logiciel utilisé	43
II.5. L'enthalpie de réaction $\Delta H_f$	44
II.6. La théorie de VSEPR	44
II.8. L'idée de réalisation	45
II.9. Discussion	55
II.10. Conclusion	57
II.11. Références	58
<b>Partie 03: Les propriétés physiques des molécules</b>	<b>60</b>
III.1. Introduction	61
III.2. Les propriétés électroniques	62
III.3. Les propriétés optiques	70
III.4. Conclusion :	74
III.5. Références	75
<b>Chapitre III : calculs par CASTEP</b>	<b>76</b>
<b>Partie 01 : L'étude de convergence, l'optimisation et Les propriétés structurales et élastiques</b>	<b>77</b>
I.1. Introduction	78
I.2. Le code CASTEP	78
I.3. Les semi-conducteurs	78
I.4. Objectifs de TP	78
I.5. Le matériaux AlAs	79
I.10. Conclusion	82
I.11. Références	83
<b>Partie 02 : Les Propriétés Électronique et Optique des semi-conducteurs</b>	<b>84</b>
II.1. Introduction	85
II.2. Rappel sur les molécules simulées dans le TP :	85
II.3. Les objectifs du TP :	85
II.4. Logiciels utilisés	85
II.5. La densité d'états électronique totale DOS et partiel PDOS :	85
II.6. La densité électronique en 2D et 3D:	86
II.7. La structure de bande électronique du BN (famille III-V):	88
II.8. Les propriétés optiques :	88
II.9. Conclusion :	90

<b>Conclusion Générale</b>	<b>91</b>
<b>Abstract</b>	<b>94</b>

# Introduction Générale

# Introduction Générale

---

La simulation *ab initio* est une méthode puissante utilisée en chimie et en physique pour étudier les propriétés des matériaux et des molécules à l'échelle atomique. Contrairement aux méthodes empiriques qui se basent sur des paramètres expérimentaux, la simulation *ab initio* repose sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique. Elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour décrire le comportement des électrons et ainsi prédire les interactions et les propriétés des systèmes chimiques [1].

La simulation *ab initio* utilise généralement des méthodes numériques, telles que la méthode de Hartree-Fock ou la densité fonctionnelle de la théorie du champ auto-consistant, pour calculer l'énergie électronique d'un système. Ces calculs peuvent être intensifs en termes de ressources informatiques, mais ils fournissent des résultats précis et détaillés sur la structure électronique et les propriétés des matériaux [2].

Grâce à une simulation initiale, il est possible de prédire des propriétés telles que l'énergie d'ionisation, le potentiel d'ionisation, les spectres électroniques et vibrationnels, les constantes de liaison, la réactivité chimique et même la structure tridimensionnelle des molécules et des cristaux. Ces informations sont essentielles pour comprendre et prédire le comportement des matériaux dans diverses applications, de la conception de nouveaux médicaments à l'optimisation de catalyseurs pour des réactions chimiques spécifiques [2].

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode utilisée en physique et en chimie pour étudier les systèmes électroniques. Elle repose sur le principe selon lequel les propriétés d'un système peuvent être déterminées en connaissant uniquement la distribution électronique, c'est-à-dire la densité électronique. DFT résout l'équation de Schrödinger pour les systèmes constitués de nombreux électrons plus efficacement que les méthodes traditionnelles. Au lieu de calculer explicitement l'état quantique de chaque électron, la DFT approxime l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique [3].

L'un des principaux atouts de DFT est sa capacité à gérer de grands systèmes, tels que des molécules complexes ou des matériaux étendus. Il permet également l'étude d'un large éventail de propriétés, telles que l'énergie d'ionisation, la structure

# Introduction Générale

---

électronique, les réactions chimiques, les propriétés optiques, magnétiques et mécaniques, entre autres [3].

Cependant, la DFT s'appuie sur des approximations, notamment pour décrire les échanges et les corrélations électroniques, ce qui peut limiter sa précision dans certains cas. Différentes fonctions de densité ont été développées pour améliorer ces approximations, permettant ainsi d'obtenir des résultats plus précis pour certains systèmes [3].

Dans ce travail, nous utilisons la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour des objectifs scientifiques et pédagogiques importants.

Dans le chapitre I, nous avons couvert le développement de la DFT et de ces approximations (l'approximation de Borne Oppenheimer, l'approximation de Hartree, l'approximation de Hartree-Fock et l'approximation de Kohn-Fock Sham), puis nous présentons les détails de la théorie de la densité fonctionnelle (Modèle de Thomas-Fermi, théorème de Hünenberg-Kohn, approche de Kohn-Sham), nous couvrons également l'échange fonctionnel et la corrélation (LDA et GGA).

Dans le chapitre III, nous avons abordé le principe de fonctionnement du code Dmol3.

Tout d'abord, dans le domaine de l'optimisation moléculaire, le code Dmol3 est utilisé pour effectuer l'optimisation moléculaire d'une molécule diatomique (je choisis la molécule  $H_2$ ), en calculant la distance entre les atomes et l'énergie la quantité de liaison moléculaire de deux manières :

Indirect (manuel) et direct (optimisation), puis procéder à l'optimisation structurale des types  $C_xH_y$  et  $C_xH_yO_z$  ( $CH_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_6H_{12}O_6$ ...) pour calculer l'enthalpie des réactions de combustion et de formation des moles de ces molécules. Nous calculons ensuite les propriétés électroniques (DOS, densité électronique en 2D et 3D, ainsi que les orbitales HUMO/LUMO et  $E_{gap}$ ) ainsi que les propriétés optiques (absorbance et domaine transparent, domaine de réponse maximal en absorbance) de ces molécules grâce à une technologie de pointe. Méthodes DFT Cela permet de comprendre les mécanismes des réactions chimiques mentionnées ci-dessus, d'optimiser les structures moléculaires pour des applications spécifiques et d'évaluer les enthalpies de réaction pour des processus chimiques complexes.

Au chapitre IV, nous avons évoqué le principe de fonctionnement du code CASTEP.

Tout d'abord, dans le domaine de la convergence, le code CASTEP permet d'étudier la convergence de l'énergie totale en fonction de la taille de la base d'onde plane. Étudier la convergence de l'énergie totale en fonction de la finesse de l'échantillonnage spatial réciproque et effectuer une optimisation de la géométrie du système cristallin (optimisation des paramètres de réseau et des positions atomiques). Déterminer les constantes élastiques et étudier les propriétés mécaniques (module d'Young, coefficient de Poisson, module de rigidité, etc.). Ensuite, nous étudions les propriétés électroniques (TDOS et PDOS, densité électronique en 2D et 3D, analyse d'ensemble Millikan, type de liaison et structure de bande électronique des familles V et III-V) et optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction), coefficient d'absorption, etc.).

L'objectif scientifique est d'utiliser la DFT pour calculer la structure électronique et les propriétés optiques de molécules sélectionnées. Cela permet de déterminer les niveaux d'énergie électronique, les spectres électroniques et les propriétés d'absorption dans le spectre UV-Vis de ces molécules. Ces informations sont importantes pour la conception de matériaux fonctionnels, comme les colorants organiques pour les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (LED), ou encore les matériaux photosensibles pour la photonique.

D'un point de vue pédagogique, ce travail de simulation permet de former les chercheurs et les étudiants à utiliser le DFT comme un outil puissant pour étudier la structure et les propriétés des systèmes moléculaires et des matériaux cristallins. Il favorise la compréhension des concepts fondamentaux de la chimie quantique et de la physique des matériaux, ainsi que l'acquisition de compétences pratiques dans l'utilisation des logiciels de simulation CASTEP et DMOL3 pour analyser les résultats obtenus.

## Références

- [1] “Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd Edition | Wiley.” <https://www.wiley.com/en-ca/Essentials+of+Computational+Chemistry:+Theories+and+Models,+2nd+Edition-p-9780470091821> (accessed Jun. 21, 2023).
- [2] “Introduction to Computational Chemistry, 3rd Edition | Wiley,” *Wiley.com*. <https://www.wiley.com/en-IE/Introduction+to+Computational+Chemistry%2C+3rd+Edition-p-9781118825990> (accessed Jun. 21, 2023).
- [3] R. G. Parr, “Density Functional Theory of Atoms and Molecules,” in *Horizons of Quantum Chemistry*, K. Fukui and B. Pullman, Eds., in Académie Internationale Des Sciences Moléculaires Quantiques / International Academy of Quantum Molecular Science. Dordrecht: Springer Netherlands, 1980, pp. 5–15. doi: 10.1007/978-94-009-9027-2\_2.
- [4] “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).

# **Chapitre I : la partie théorique des calculs**

# **Partie 01 : La théorie fonctionnelle de la densité**

## I.1. Introduction

L'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme approche de modélisation de la mécanique quantique est courante dans les domaines de la physique et de la chimie pour explorer la composition électronique de nombreux systèmes, y compris les atomes, les molécules et les phases condensées. La génération d'une solution analytique pour l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons reste difficile à obtenir. Bien qu'une solution numérique approchée puisse être dérivée théoriquement, elle s'avère impraticable pour plus de quelques électrons en raison de la vitesse et de la capacité de mémoire limitées de l'ordinateur. Cette section présente une introduction à l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour contourner la nécessité de résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons. Pour ce faire, on utilise la fonctionnelle de la densité électronique pour déterminer les propriétés d'un système à plusieurs électrons.

## I.2. L'équation de Schrödinger

Le but ultime de la plupart des approches en physique du solide et en chimie quantique est la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps.

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (\text{I.1})$$

$\hat{H}$  est l'hamiltonien d'un système composé de M noyaux et de N électrons.

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

Où  $T_N$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $T_e$  est l'énergie cinétique des électrons,  $U_{ee}$  est l'énergie d'interaction entre les électrons,  $U_{Ne}$  est l'énergie d'interaction entre les noyaux et les électrons,  $U_{NN}$  est l'énergie d'interaction entre les noyaux,  $E$  est la valeur propre de l'hamiltonien, elle représente l'énergie totale du système,  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.  $\psi: \psi[\{\vec{R}_l\}, \{\vec{r}_l\}]$ . Où :  $\{\vec{R}_l\} = R_1, R_2, \dots, R_N$  représente le groupe des coordonnées des noyaux et  $\{\vec{r}_l\} = r_1, r_2, \dots, r_{Ne}$  représente le groupe des coordonnées des électrons [1].

En unités atomiques, l'hamiltonien du système s'écrit comme suit :

$$H = \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] (\text{I.3})$$

Ici, A et B courent sur les M noyaux, tandis que i et j désignent les N électrons du système. Les deux premiers termes décrivent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois autres termes représentent l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons et le potentiel répulsif dû aux interactions électron-électron et noyau-noyau.

## I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation utilisée pour résoudre l'équation (I.1) est l'approximation adiabatique réalisée en 1926 par Born et Oppenheimer. Elle est basée sur la très grande différence

entre les masses des noyaux et des électrons (elle est de l'ordre de  $10^5$  pour les atomes les plus lourds que le calcium). La relaxation électronique est donc instantanée par rapport au mouvement des noyaux. On peut alors écrire la fonction d'onde du système comme un produit de deux fonctions d'onde, l'une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique. Ainsi, l'énergie potentielle  $U_{NN}$  devient une constante.

$$\psi[\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}] = \psi_e[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}] \times \phi_N[\{\vec{R}_i\}] \quad (I.4)$$

Nous nous intéressons à la fonction d'onde électronique qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (I.5)$$

L'hamiltonien électronique peut être écrit comme suit :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = T_e + U_{Ne} + U_{NN} \quad (I.6)$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec  $H_e$  est la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  et l'énergie électronique  $E_e$ . L'énergie totale  $E_{tot}$  est alors la somme de  $E_e$  et du terme constant de répulsion nucléaire  $E_{nuc}$  [2].

$$E_{tot} = E_e + E_{nuc} \quad (I.7)$$

Où :

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (I.8)$$

## I.4. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

### I.4.1 L'approximation de Hartree

La deuxième approximation a complété celle de Born-Oppenheimer. Elle a été proposée par Hartree, sur la base de l'hypothèse de l'électron libre, où l'on ignore les interactions entre les électrons et les états de spin [3]. La fonction d'onde électronique s'écrirait donc comme un produit d'ondes mono-électroniques :

$$\psi[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}] = \psi_1(\vec{r}_1), \psi_2(\vec{r}_2), \dots, \psi_N(\vec{r}_N) \quad (I.9)$$

Les équations du système résolu s'écrivent sous la forme :

$$H_H \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.10)$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_{ext}(\vec{R}, \vec{r}) + U_H(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.11)$$

Les conséquences de cette approximation sont les suivantes :

- **La répulsion coulombienne totale est surestimée.**
- **Il n'y a pas d'auto-interaction.**

- Les effets de change et la corrélation sont ignorés.
- Le principe de Pauli n'est pas respecté.

### I.4.2 L'approximation de Hartree-Fock

Pour remédier à ces conséquences, Hartree et Fock ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_e = \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (I.12)$$

Chaque fonction d'onde  $\psi_i$  est appelée "spin orbital" car elle est composée de deux parties, la première est une fonction orbitale spéciale et la seconde est la fonction de spin (vers le haut ou vers le bas) [4].

Cette manœuvre respecte la nature des électrons (Fermions), donc le principe de Pauli est également respecté. Le déterminant de Slater peut être obtenu en utilisant le principe variationnel [4]. L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'expression de l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_{HF} = \langle \psi_{SD} | \hat{H} | \psi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left[ \int \int |\psi_i(r_i)|^2 \frac{1}{|r_i-r_j|} |\psi_j(r_j)|^2 dr_i dr_j - \int \int \psi_i(r_i) \psi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i-r_j|} \psi_j(r_i) \psi_i^*(r_j) dr_i dr_j \right] \quad (I.13)$$

Où :

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{i=1}^N \frac{Z_j}{|R_j-r|} \quad (I.14)$$

L'équation (I.13) représente l'énergie cinétique, et l'énergie d'attraction entre les noyaux et les électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb qui est notée  $J_{ij}$  (appelée aussi potentiel de Hartree), et l'intégrale d'échange qui est notée  $K_{ij}$ . La différence de ces deux termes nous donne l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$U_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^N [ \hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i) ] \quad (I.15)$$

Les conséquences de l'approche Hartree-Fock sont les suivantes :

- **Le principe de Pauli est respecté.**
- **Il n'y a pas d'auto-interaction.**
- **Elle introduit l'effet d'échange.**
- **Il ne tient pas compte de l'effet de corrélation.**

### I.5. Théorie de la densité fonctionnelle

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été proposée par Hünenberg et Kohn en 1964. Il s'agit d'une méthode permettant de calculer la structure électronique du matériau en utilisant la densité

$n(\vec{r})$  au lieu de la fonction d'onde  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  du système à N électrons. L'idée est basée sur le modèle de Thomas-Fermi (1927).

Hünenberg et Kohn d'abord, Kohn et Sham ensuite permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. C'est une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $4N$  variables, la densité n'est qu'une fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement le temps de calcul et permet d'étudier des systèmes de grande taille hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

### I.5.1 Le modèle du Thomas-Fermi

Les approches conventionnelles utilisent la fonction d'onde  $\Psi$  comme quantité centrale, puisque  $\Psi$  contient toute l'information d'un système. Cependant,  $\Psi$  est une quantité très compliquée qui ne peut être sondée expérimentalement et qui dépend de  $4N$  variables,  $N$  étant le nombre d'électrons. Le modèle de Thomas-Fermi est la première théorie de la fonctionnelle de la densité (1927). Il est basé sur un gaz d'électrons uniforme [5].

Ils ont proposé la fonction suivante pour l'énergie cinétique :

$$T_{TF}[n(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.16)$$

L'énergie d'un atome est finalement obtenue en utilisant l'expression classique du potentiel nucléaire-nucléaire et du potentiel électron-électron :

$$E_{TF}[n(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{n(\vec{r}) d\vec{r}}{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2)}{r_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (I.17)$$

L'énergie est donnée entièrement en termes de densité d'électrons ! Afin de déterminer la densité correcte à inclure dans l'équation (I.17), ils ont utilisé un principe variationnel. Ils ont supposé que l'état fondamental du système soit lié au  $n(\vec{r})$  pour lequel l'énergie est minimisée sous la contrainte de  $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ .

Bien que la théorie TF soit une solution approximative à l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons, il n'était pas clair s'il existait un lien strict entre les deux et si la connaissance de la densité de l'état fondamental  $n_0(\vec{r})$  déterminait à elle seule le système de manière unique. Cette question a été résolue par Hünenberg et Kohn.

### I.5.2 Les théorèmes du Hünenberg -Kohn

Les théorèmes de Hünenberg-Kohn concernent tout système composé d'électrons se déplaçant sous l'influence d'un potentiel externe  $U_{ext}(\vec{r})$  [6]. En termes simples, ils sont les suivants :

**Théorème 01 :** Le premier théorème de Hünenberg-Kohn démontre que la densité électronique détermine de manière unique l'opérateur hamiltonien et donc toutes les propriétés du système. Ce théorème énonce que le potentiel externe  $U_{ext}(\vec{r})$  est (à une constante près) une fonctionnelle unique

de  $n(\vec{r})$ . À son tour  $U_{ext}(\vec{r})$  fixe  $H$ , nous voyons donc que l'état fondamental complet de plusieurs particules est une fonction unique de  $n(\vec{r})$ . Ainsi, il ne peut y avoir deux potentiels externes qui diffèrent de plus d'une constante donnant la même densité  $n(\vec{r})$  pour leur état fondamental. Ainsi,  $n(\vec{r})$  détermine  $N$  et  $U_{ext}(\vec{r})$  et donc toutes les propriétés de l'état fondamental, par exemple, l'énergie cinétique  $T[n(\vec{r})]$ , l'énergie potentielle  $U[n(\vec{r})]$  et l'énergie totale  $E[n(\vec{r})]$ .

Maintenant, nous pouvons écrire l'énergie totale comme suit :

$$E[n(\vec{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int U_{ext}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) dr \quad (I.18)$$

Avec : 
$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + U_{ee}[n(\vec{r})] \quad (I.19)$$

Où :  $F_{HK}$  : la fonctionnelle de Hünenberg-Kohn qui représente les contributions coulombiennes et cinétiques dans l'énergie ( $F_{HK}$  dépend du potentiel externe appliqué au système).

$T_e$  : l'énergie cinétique et  $U_{ee}$  : l'interaction électron-électron.

**Théorème 02** : Selon le principe variationnel, la densité électronique du système à l'état fondamental minimise l'énergie totale de ce système :

$$E_0[n(\vec{r})] = \min E[n(\vec{r})] \quad (I.20)$$

Il doit satisfaire aux conditions suivantes :

- ✓  $n(\vec{r}) \geq 0$ .
- ✓  $\int_{\Omega} n(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} = N_e$ .

Où :  $E_0$  est l'énergie totale dans l'état fondamental,  $\Omega$  est le volume du système et  $N_e$  est le nombre de ces électrons [6].

### I.5.3 L'approche de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont proposé une nouvelle méthode permettant d'utiliser la DFT. Tout d'abord, ils supposent que la densité électronique du système réel est égale à celle du système fictif composé de particules sans interactions [7].

Pour calculer  $n_0(\vec{r})$  et l'énergie du système, ils ont remplacé le système original d'électrons en interactions par un système virtuel de particules sans interaction :

$$\text{Soit : } E: \begin{cases} H\psi_i = E\psi_i \\ n_0(\vec{r}) = \int d^3r_1 \dots \dots, d^3r_N |\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 \end{cases} \quad (I.21)$$

Est remplacé par : 
$$E' : \begin{cases} H_{KS}\psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + U_{eff}\right)\psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\psi_j \\ n_0(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (I.22)$$

Le problème exprimé en E' est bien plus simple que le problème exprimé en E car :

- ✓ Pour chaque particule du système virtuel, nous n'avons à résoudre qu'une seule équation de Schrödinger avec une seule particule (équation mono-électronique) en utilisant le potentiel  $U_{eff}$  qui permet d'obtenir la deuxième équation de Kohn-Sham aux états  $N_e$ .
- ✓ L'expression de la densité électronique est donnée en fonction des fonctions d'onde  $\psi_j$ , c'est la troisième équation de Kohn-Sham.

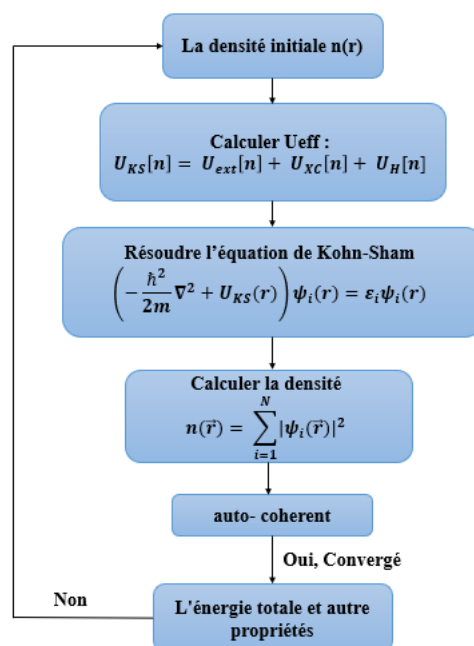


Figure 0-1 Organigramme du calcul du cycle auto-consistant de la DFT

## I.6. Fonctionnelle d'échange et corrélation

### I.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Le terme d'échange et corrélation qui détermine en partie le potentiel effectif des équations de Kohn et Sham est inconnue. L'approximation la plus simple qui permet de le définir consiste à supposer que la densité peut être traitée localement comme un gaz d'électrons uniforme, l'énergie d'échange et corrélation en chaque point du système étant la même que celle d'un gaz d'électrons uniforme de même densité. Cette approximation a été introduite à l'origine par Kohn et Sham et est valable pour une densité qui varie lentement[8].

En utilisant cette approximation, l'énergie d'échange et corrélation pour une densité  $n(\vec{r})$  est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.23)$$

Où :  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$  est la densité de l'énergie d'échange et corrélation par particule pour un gaz d'électrons uniforme de densité  $[n(\vec{r})]$ .

Le potentiel d'échange et corrélation est alors donné par :

$$v_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (I.24)$$

Pour une utilisation pratique de la LDA dans les calculs, il est nécessaire de déterminer l'énergie d'échange et corrélation pour un gaz d'électrons uniforme d'une densité donnée [8].

### I.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une approximation d'un niveau supérieurs à l'approximation LDA,  $E_{xc}$ , est une intégrale sur tout l'espace avec la densité d'énergie d'échange et corrélation,  $\varepsilon_{xc}$ , qui dépend à la fois de la densité électronique locale et de son gradient, comme le montre l'équation ci-dessous :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla^m n(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I.25)$$

Le terme GGA, désigne une variété de moyens proposés pour les fonctions,  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla^m n(\vec{r})|]$ , qui modifient le comportement aux grands gradients de manière à préserver les propriétés souhaitées. Plusieurs travaux ont été réalisés dans l'esprit de LDA et GGA pour obtenir une meilleure approximation de  $E_{xc}$  [9].

## I.7. DFT dans les systèmes cristallins

### I.7.1 Conditions aux limites périodiques de Born-von Karman :

Les conditions aux limites Born-von Karman sont des conditions aux limites périodiques qui imposent la restriction qu'une fonction d'onde doit être périodique sur un certain réseau de Bravais. Elles sont nommées d'après Max Born et Theodore von Karman. Cette condition est souvent appliquée en physique des solides pour modéliser un cristal idéal. Born et von Karman ont publié une série d'articles en 1912 et 1913 qui présentaient l'une des premières théories de la chaleur spécifique des solides basée sur l'hypothèse cristalline et qui incluait ces conditions aux limites [10].

La condition peut être énoncée comme suit :

$$\psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \psi(\vec{r}) \quad (I.26)$$

Où  $i$  correspond aux dimensions du réseau de Bravais, les  $\vec{a}_i$  sont les vecteurs primitifs du réseau, et les  $N_i$  sont des nombres entiers (en supposant que le réseau a  $N$  cellules où  $N=N_1N_2N_3$ ). Cette définition peut être utilisée pour montrer que :

$$\psi(\vec{r} + \vec{T}) = \psi(\vec{r}) \quad (I.27)$$

Pour tout vecteur de translation de réseau  $\vec{T}$  tel que :

$$\vec{T} = \sum_i N_i \vec{a}_i \quad (I.28)$$

Les conditions limites de Born-von Karman sont importantes en physique des solides pour l'analyse de nombreuses caractéristiques des cristaux, telles que la diffraction et la bande interdite. La modélisation du potentiel d'un cristal comme une fonction périodique avec les conditions aux limites de Born-von Karman et l'introduction de l'équation de Schrödinger aboutissent à une preuve du théorème de Bloch, qui est particulièrement important pour comprendre la structure des bandes des cristaux [10].

### I.7.2 Théorème de Bloch :

Jusqu'à présent, les approches de la mécanique quantique pour résoudre le problème des nombreux corps ont été discutées. Cependant, la nature corrélée des électrons dans un solide n'est pas le seul obstacle à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de matière condensée : pour les solides, il faut également tenir compte du nombre effectivement infini d'électrons dans le solide. On peut faire appel au théorème de Bloch pour progresser dans la résolution de ce dernier problème. Au lieu de considérer un nombre infini d'électrons, il suffit de considérer le nombre d'électrons dans la cellule unitaire (ou la moitié de ce nombre si les électrons sont dégénérés en spin) [11].

Le théorème de Bloch stipule que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel parfaitement périodique peut être écrite comme suit :

$$\psi_{j,k}(\vec{r}) = u_j(\vec{r}) e^{i \cdot \vec{r} \cdot \vec{k}} \quad (I.29)$$

Où :  $u_j(\vec{r})$  est une fonction qui possède la périodicité du potentiel, c'est-à-dire :  $u_j(\vec{r} + \vec{l}) = u_j(\vec{r})$

Où  $l$  est la longueur de la cellule unitaire.  $j$  est l'indice de bande, et  $k$  est un vecteur d'onde confiné à la première zone de Brillouin.

Comme  $u_j(\vec{r})$  est une fonction périodique, nous pouvons la développer en termes de série de Fourier :

$$u_j(\vec{r}) = \sum_G c_j \cdot G e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (I.30)$$

Où  $G$  sont des vecteurs de réseau réciproques définis par  $G \cdot R = 2\pi m$ ,  $m$  est un nombre entier,  $R$  est un vecteur de réseau de l'espace réel et  $c_j \cdot G$  sont des coefficients d'expansion d'ondes planes. Les fonctions d'onde des électrons peuvent donc être écrites comme une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\psi_{j,k}(\vec{r}) = \sum_G c_{j,k} \cdot G e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (I.31)$$

Étant donné que chaque électron occupe un état défini  $k$ , le nombre infini d'électrons dans le solide donne lieu à un nombre infini de points  $k$ . À chaque point  $k$ , seul un nombre fini de niveaux d'énergie disponibles sera occupé. Il suffit donc de considérer un nombre fini d'électrons à un nombre infini de points  $k$ . Cela revient à remplacer une infinité (nombre d'électrons) par une autre (nombre de points  $k$ ) qui peut sembler sans grand avantage perceptible. Cependant, il n'est pas nécessaire de considérer tous ces points  $k$ . Au contraire, puisque les fonctions d'onde des électrons seront presque identiques pour des valeurs de  $k$  suffisamment proches, on peut représenter les fonctions d'onde sur une région de l'espace réciproque en considérant la fonction d'onde à un seul point  $k$ . Il suffit donc de considérer les états électroniques en un nombre fini de points  $k$  pour déterminer la densité de l'état fondamental du solide. L'effet net du théorème de Bloch est donc de transformer le problème d'un nombre infini d'électrons en un problème qui consiste à ne considérer que le nombre d'électrons dans la cellule unitaire (ou la moitié de ce nombre, selon que les états sont dégénérés en spin ou non) pour un nombre fini de points  $k$  choisis de manière à échantillonner correctement la zone de Brillouin[11].

### I.7.3 La zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est une cellule primitive définie de manière unique dans l'espace réciproque. De la même manière que le réseau de Bravais est divisé en cellules de Wigner-Seitz dans le réseau réel, le réseau réciproque est divisé en zones de Brillouin. Les limites de cette cellule sont données par des plans liés à des points du réseau réciproque. L'importance de la zone de Brillouin provient de la description des ondes de Bloch dans un milieu périodique, dans laquelle on constate que les solutions peuvent être entièrement caractérisées par leur comportement dans une seule zone de Brillouin.

La première zone de Brillouin est le lieu des points de l'espace réciproque qui sont plus proches de l'origine du réseau réciproque que de tout autre point du réseau réciproque (voir la dérivation de la cellule de Wigner-Seitz). Une autre définition est l'ensemble des points de l'espace  $k$  qui peuvent être atteints à partir de l'origine sans traverser aucun plan de Bragg.

Il existe également des deuxième, troisième, etc. zones de Brillouin, correspondant à une séquence de régions disjointes (ayant toutes le même volume) à des distances croissantes de l'origine, mais elles sont moins fréquemment utilisées. Par conséquent, la première zone de Brillouin est souvent appelée simplement la zone de Brillouin. En général, la  $n$ -ième zone de Brillouin consiste en l'ensemble des points qui peuvent être atteints depuis l'origine en traversant exactement  $n - 1$  plans de Bragg distincts. Un concept apparenté est celui de la zone de Brillouin irréductible, qui est la première zone de Brillouin réduite par toutes les symétries du groupe de points du réseau (groupe de points du cristal) [12].

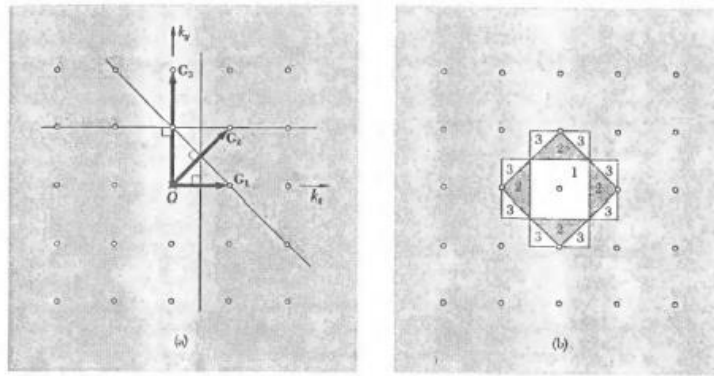


Figure 0-2 Illustration des zones de Brillouin [11]

## I.8. L'approche du pseudo-potentiel et des ondes planes

### I.8.1 Bases d'ondes planes

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont souvent adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch. La décomposition en ondes planes des fonctions d'onde  $\psi_{j,k}(r)$  consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\psi_{j,k}(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_G C_j^k(\vec{G}) e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.32})$$

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure  $E_{cut}$ . Plus précisément, nous nous limitons aux ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à  $E_{cut}$ .

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G| < E_{cut} \quad (\text{I.33})$$

Une augmentation de  $E_{cut}$  permet d'étendre la base et d'améliorer la précision du calcul, mais entraîne évidemment une augmentation du temps de calcul. L'énergie de coupure minimale permettant de traiter correctement le problème dépend du pseudo-potentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats [13].

### I.8.2 Pseudopotentiels

Dans les molécules et les composés solides, les électrons de valence sont les seuls à agir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui se trouvent au plus profond et à proximité du cœur, ne sont pas sensibles à l'environnement, et sont difficiles à représenter sur la base d'ondes planes car ils ont généralement de fortes oscillations autour du cœur. Nous pouvons maintenant regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. C'est l'approximation du cœur gelé. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec le groupe {noyau et électrons du cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, ce potentiel effectif est appelé pseudo-potentiel [14].

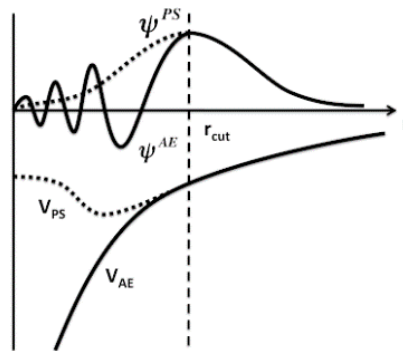


Figure 0-3 Représentation schématique de la méthode du pseudo-potentiel.

La figure I.3 montre les variations de la fonction d'onde et du potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de la distance ( $r$ ) par rapport aux noyaux, et la corrélation entre les deux méthodes AE (tous les électrons) et PS (pseudo-potentiel) à partir d'une certaine distance du noyau, cette distance étant appelée  $r_{\text{cut}}$ . Dans l'approche PS et pour une distance inférieure à  $r_{\text{cut}}$ , la fonction d'onde est remplacée par une pseudo-fonction d'onde conçue pour simplifier les calculs. En dehors de la région précédente, la fonction d'onde complète et la pseudo-fonction d'onde doivent coïncider dans les calculs d'un état atomique donné. La méthode PS réduit le volume des calculs et minimise le temps d'exécution en limitant le nombre d'électrons dans le calcul et le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire les fonctions d'onde dans le solide[13].

## I.9. Références

- [1] K. G. Dyall and K. Fægri Jr, *Introduction to relativistic quantum chemistry*. Oxford University Press, 2007.
- [2] M. Born, "R. Oppenheimer," *Ann Phys.*, vol. 84, p. 457, 1927.
- [3] 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.
- [4] V. Fock, "Approximation method for the solution of the quantum mechanical multibody problems," *Z Angew Phys*, vol. 61, pp. 126–148, 1930.
- [5] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Z. Für Phys.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 73–79, 1928.

- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, “Density functional theory (DFT),” *Phys Rev*, vol. 136, no. 1964, p. B864, 1964.
- [7] W. Kohn and L. Sham, “Physical review, 140,” *AI133*, vol. 2, 1965.
- [8] R. Parr and W. Yang, “oxford University Press; new york: 1989,” *Density-Funct. Theory At. Mol.*, vol. 16, 1989.
- [9] 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.
- [10] N. W. Ashcroft, “NW; Mermin, ND,” *Solid State Phys. Ft. Worth Etc Saunders Coll. Publ. Horcourt Brace Coll. Publ.*, 1976.
- [11] C. Kittell, “Introduction to solid state physics,” *Wiley N. Y.*, 1986.
- [12] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [13] B. Meyer, “The pseudopotential plane wave approach,” *NIC Ser.*, vol. 31, p. 71, 2006.
- [14] B. LAGOUN, “CALCUL ab-initio DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE QUELQUES NOUVEAUX MATERIAUX POTENTIELS POUR L’OPTIQUENON LINEAIRE QUADRATIQUE.”.

**Partie 02 : BIOVA Material  
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 [1].

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 [2].



*Figure 0-1 logo du MATERIEL STUDIO [1]*

## **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 Dommin d'application ? Comment le code réalise la modélisation moléculaire ? Les avantages) [3]

### **II.3. 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 [4].

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 [4].

#### **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 [5] :

- **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 structures 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.

### **1.3. 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 [4] :

- **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 discrétisation 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 charges 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.

### c. Les avantages de CASTEP

CASTEP présente plusieurs avantages qui en font un outil précieux pour la modélisation et la simulation des matériaux [6]:

- **Précision et fiabilité** : CASTEP utilise la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est une méthode bien établie et largement utilisée pour décrire les propriétés électroniques des matériaux. Cette méthode fournit une description précise des interactions électroniques et permet d'obtenir des résultats fiables pour un large éventail de systèmes.
- **Flexibilité** : CASTEP est un outil polyvalent qui peut être utilisé pour étudier différents types de matériaux, tels que les solides cristallins, les surfaces, les interfaces, les molécules, les polymères, etc. Il offre également une gamme de fonctionnalités pour calculer diverses propriétés, telles que les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et vibratoires.
- **Large éventail de fonctionnalités** : CASTEP propose un ensemble complet de modules et de fonctionnalités pour l'analyse et la prédiction des propriétés des matériaux. Il permet de calculer les bandes d'énergie, les densités d'états, les spectres optiques, les propriétés magnétiques, les fréquences vibratoires, les propriétés de transport, les réactions chimiques, etc.
- **Intégration avec d'autres outils** : CASTEP s'intègre de manière transparente avec d'autres logiciels de la suite Materials Studio, ce qui permet d'utiliser des fonctionnalités complémentaires pour une modélisation et une simulation avancée. Il peut également être utilisé en combinaison avec d'autres logiciels et approches de calcul pour des études plus complexes.
- **Validation expérimentale** : Les résultats de CASTEP peuvent être comparés à des données expérimentales pour valider les modèles et les approximations utilisés. Cela permet de renforcer la confiance dans les résultats obtenus et de guider la conception de nouveaux matériaux ou de comprendre des systèmes complexes.

### II.4. Le code DMol3

#### a. Définition de code

DMol3 est un module de simulation disponible dans le logiciel Materials 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 électroniques, 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 [7]. Voici les étapes générales de modélisation moléculaire dans DMol3 [8]:

- **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.
- **Discretisation 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.

#### **d. 2.4. Les avantages**

DMol3 présente plusieurs avantages qui en font un outil puissant pour la modélisation moléculaire [9]:

- **Précision et fiabilité** : DMol3 utilise la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est une approche bien établie et largement utilisée pour décrire les interactions électroniques dans les systèmes moléculaires. Cette méthode fournit une description précise des propriétés électroniques, structurales et vibratoires des molécules.
- **Flexibilité** : DMol3 est conçu pour être flexible et adaptable à différents types de systèmes moléculaires, des petites molécules organiques aux grands systèmes complexes. Il peut traiter divers types de molécules, y compris celles contenant des métaux de transition, des ions et des groupes fonctionnels variés.
- **Gestion efficace des électrons de valence** : DMol3 utilise une approche efficace pour gérer les électrons de valence, ce qui permet d'obtenir des résultats précis sans nécessiter un grand nombre de fonctions d'onde.
- **Prise en compte des effets environnementaux** : DMol3 peut prendre en compte les effets de l'environnement, tels que les solvants ou les interfaces, sur les propriétés moléculaires. Cela permet de modéliser des systèmes réalistes et d'étudier les interactions entre les molécules et leur environnement.

- **Calculs rapides** : DMol3 est optimisé pour les calculs de DFT et utilise des algorithmes efficaces pour accélérer les calculs. Cela permet de réaliser des simulations rapides et efficaces même pour des systèmes de grande taille.
- **Intégration avec Materials Studio** : DMol3 est intégré dans le logiciel Materials Studio, qui offre une interface utilisateur conviviale, des fonctionnalités de visualisation et d'analyse avancées, ainsi que d'autres modules complémentaires pour la modélisation et la simulation de matériaux.
- **Validation expérimentale** : Les résultats de DMol3 peuvent être comparés à des données expérimentales pour valider les modèles et les approximations utilisés. Cela permet de renforcer la confiance dans les résultats obtenus et d'orienter les recherches expérimentales.

### **II.5. 2.3. la différence entre le code CASTEP et DMOL3**

#### **Domaine d'application :**

CASTEP et DMol3 sont tous les deux des codes de calcul ab initio utilisés pour effectuer des calculs de structure électronique et de propriétés des matériaux. Ils sont basés sur la méthode de la densité fonctionnelle (DFT) et sont souvent utilisés dans le domaine de la chimie et de la physique des matériaux.

Cependant, il y a quelques différences significatives entre les deux codes :

**Développeurs** : CASTEP est développé par le groupe de recherche de l'Université de Cambridge, tandis que DMol3 est développé par Accelrys (maintenant Biovia), une société de logiciels scientifiques.

**Convivialité** : DMol3 est souvent considéré comme plus convivial pour les débutants et les utilisateurs moins expérimentés. Il dispose d'une interface graphique conviviale et d'une facilité d'utilisation plus intuitive, ce qui en fait un choix populaire pour les utilisateurs débutants. CASTEP, en revanche, est généralement préféré par les utilisateurs avancés qui souhaitent une flexibilité maximale et un accès direct au code source.

**Fonctionnalités** : Les deux codes offrent des fonctionnalités similaires pour les calculs de structure électronique et de propriétés des matériaux. Cependant, ils peuvent différer légèrement dans les modèles et les approximations utilisés pour résoudre les équations de la DFT. Ces différences peuvent avoir un impact sur les

résultats obtenus pour des systèmes spécifiques. Ainsi, DMol3 est un code quantique unique qui permet aux utilisateurs d'étudier des problèmes dans des environnements gazeux, en solution, en surface et en solide. Grâce à son approche unique de l'électrostatique, DMol3 a longtemps été l'une des méthodes les plus rapides pour les calculs DFT moléculaires et peut effectuer rapidement des optimisations de structure de systèmes moléculaires en utilisant des coordonnées internes délocalisées. DMol3 peut également être utilisé pour rechercher très efficacement des états de transition en utilisant une combinaison d'algorithmes LST/QST avec un raffinement par gradient conjugué, ce qui évite le calcul coûteux de la matrice hessienne qui est la méthode principale utilisée par CASTEP.

DMol3 Solid State est une version améliorée du module DMol3. Il comprend toutes les fonctionnalités moléculaires de DMol3 et les étend pour inclure la possibilité d'effectuer des calculs sur des structures périodiques. La fonctionnalité de recherche d'états de transition peut également être appliquée aux systèmes périodiques.

**Performance :** La performance des deux codes peut varier en fonction de l'architecture du ordinateur utilisé. Certaines études ont montré que DMol3 peut être plus rapide pour certains types de calculs, tandis que CASTEP peut être plus rapide pour d'autres. La performance réelle dépend également de la taille du système, de la précision souhaitée et d'autres facteurs spécifiques à la configuration de calcul.

### Complexité du système :

**CASTEP :** CASTEP est capable de gérer des systèmes plus complexes, tels que les matériaux cristallins avec de grandes cellules unitaires contenant de nombreux atomes. Il est également utilisé pour les calculs de dynamique moléculaire périodique.

**DMol3 :** DMol3 est plus adapté aux systèmes moins complexes, tels que les molécules isolées et les clusters de taille réduite. Il est couramment utilisé

### Approche théorique :

**CASTEP :** CASTEP utilise une approche basée sur la théorie de la fonction de la densité (DFT) avec une base d'ondes planes (plane wave based set). Il approxime les fonctions d'ondes électroniques en utilisant des ondes planes pour représenter la densité électronique.

**DMol3 :** DMol3 utilise également une approche basée sur la théorie de la fonction de la densité (DFT), mais avec une base d'orbitales atomiques. Les fonctions d'ondes électroniques sont représentées par un ensemble d'orbitales atomiques centrées sur chaque atome.

### Traitement des symétries :

**CASTEP** : CASTEP peut prendre en compte les groupes d'espace pour décrire les symétries dans les structures cristallines. Cela permet de réduire les calculs à des opérations symétriques spécifiques, ce qui peut réduire la taille du calcul et optimiser les performances.

**DMol3** : DMol3 ne traite pas directement les groupes d'espace, car il est plus adapté aux systèmes non périodiques tels que les molécules isolées et les clusters.

## II.6. Conclusion

CASTEP et DMol3 sont des outils puissants pour la modélisation moléculaire basée sur la méthode de la DFT. Ils offrent des fonctionnalités avancées pour étudier les propriétés électroniques, structurales et réactionnelles des systèmes moléculaires, permettant ainsi de mieux comprendre le comportement des matériaux et de concevoir de nouveaux composés. Les avantages clés de ces deux logiciels incluent leur précision, leur flexibilité, leur prise en compte des effets environnementaux et leur vitesse de calcul, ce qui en fait des outils de choix pour les chercheurs travaillant dans le domaine de la chimie et physique des matériaux.

## II.7. Références

- [1] “Materials Studio Overview.”  
[https://www.gga.asia/en/Product\\_Information/Materials\\_Sciences/about\\_news\\_detail/103](https://www.gga.asia/en/Product_Information/Materials_Sciences/about_news_detail/103) (accessed Jun. 20, 2023).
- [2] “Materials Studio - PaNdata Software.” <https://software.pan-data.eu/software/86/materials-studio> (accessed Jun. 20, 2023).
- [3] “Materials Studio | The Minnesota Supercomputing Institute.”  
<https://www.msi.umn.edu/sw/materials-studio> (accessed Jun. 20, 2023).
- [4] “CASTEP.”  
<https://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/abtcastep.htm> (accessed Jun. 20, 2023).
- [5] “Materials Studio: CASTEP Guide”.

- [6] M. D. Segall *et al.*, “First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2717–2744, Mar. 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/11/301.
- [7] “DMol3 - NCI Help - Opus - NCI Confluence.” <https://opus.nci.org.au/display/Help/DMol3> (accessed Jun. 20, 2023).
- [8] “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).
- [9] “MS\_modeling datasheet.” [Online]. Available: <http://addlink.es/images/pdf/agdweb935.pdf>

# **Chapitre II : calculs par Dmol3**

# **Partie 01 : L'optimisation des molécules diatomiques**

## I.1. Introduction

La modélisation moléculaire est un ensemble de techniques permettant de simuler le comportement des molécules. Il s'agit de construire des modèles visant à mieux comprendre la structure et les autres propriétés physicochimiques des Molécules ou groupes de molécules. Par un processus de minimisation itératif des forces interatomiques, l'optimisation des molécules permet de déterminer des paramètres importants comme la distance et les énergies des interactions interatomiques.

## I.2. Logiciel utilisé

- **Materials studio et OriginPro 8.1**
- **Le module qui nous intéresse ici est le code Dmol3.**

## I.3. Rappel sur les molécules simulées dans le TP :

- **La molécule H<sub>2</sub>**

## I.4. Les objectifs du TP :

- Calculer la distance et l'énergie interatomiques avec les méthodes Ab initio.
- Maîtriser l'utilisation de Materials studio et surtout Dmol3.
- Maîtriser l'utilisation de l'Origin.

### Quelque définition

**La distance interatomique :** la distance interatomique ou distance entre les atomes, est la distance séparant les atomes dans une structure moléculaire quelconque. Elle est généralement traduite en angströms Å.

## I.5. L'idée de réalisation :

Method indirect (Manuele) :

### 1) Calcule la longueur de liaison H-H:

#### étape 01:

- Ajoutez deux atomes d'hydrogène et on va donner des valeurs différentes a la distance entre les deux atomes  $d_{H-H}$ . On calcule l'énergie par Dmol3. Puis on recopie les valeurs dans l'Origin.

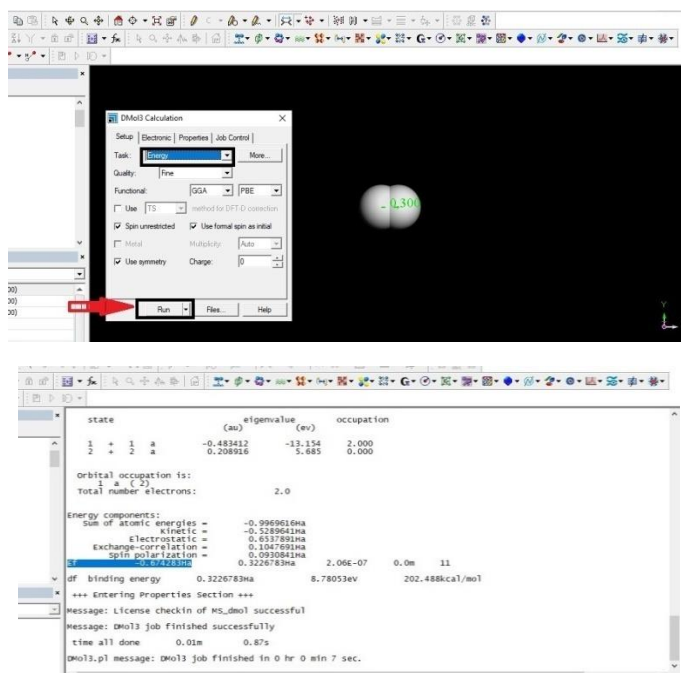


Figure 0.1 . calcul de l'énergie interatomique pour le molécule H-H

## Etape 02 :

- Tracer les variations de l'énergie en fonction de la longueur de la distance  $d_{H-H}$   
 $E_{tot} = f(d_{H-H})$ .

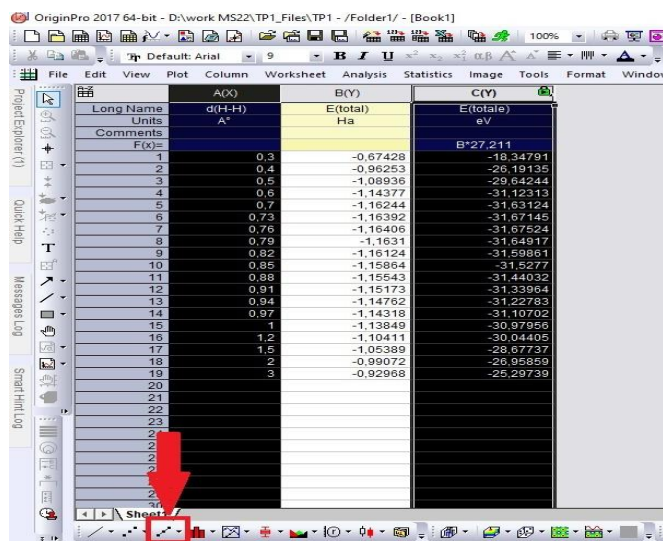


Figure 0.2 les résultats des énergies et les distances interatomique de H-H copié dans logiciel l'origine

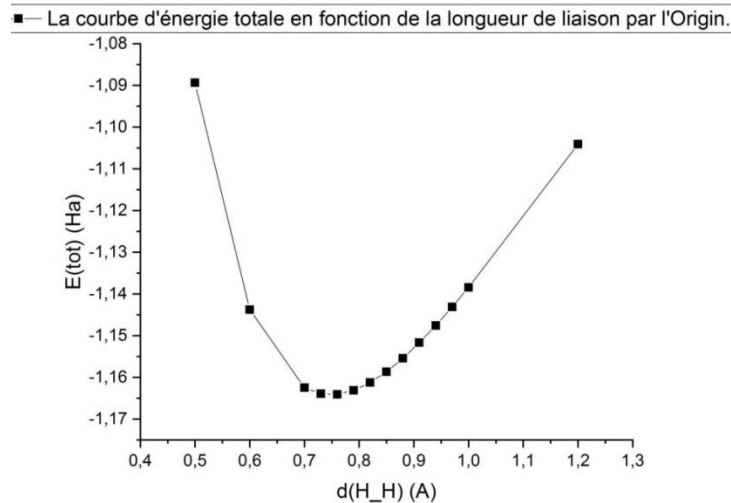


Figure 0.3 courbe d'énergie total en fonction de longueur de liaison par l'origin

### Etape 03 :

- On calcule la dérivée de E par rapport à la distance (H-H) et on trouve la distance interatomique entre les deux atomes hydrogène qui corresponde au minimum de l'énergie totale du système des deux atomes.
- Réaliser un fit ou un lissage de la courbe obtenue par un polynôme d'ordre 6 en utilisant 100 points. Une simple vitrification de la première drivée permet de constater que sa valeur tend vers le zéro lorsque  $d_{H-H}$  correspond à la valeur réelle de la distance interatomique dans la molécule  $H_2$ . En effet, à cette distance les forces attractifs entre les électrons d'un atome et le noyau de son homologue et les forces répulsifs entre les deux noyaux et leurs nuages électronique respectifs s'annulent.

$$\text{Si } \frac{dE}{dr} = 0 \text{ donc la force } F=0$$

33	0,72626	-31,6685	0,72626	-0,84133
34	0,73333	-31,67342	0,73333	-0,5579
35	0,7404	-31,67639	0,7404	-0,28722
36	0,74747	-31,6771	0,74747	-0,02869
37	0,75455	-31,67679	0,75455	0,21826
38	0,76162	-31,67439	0,76162	0,45416
39	0,76869	-31,67037	0,76869	0,67954
40	0,77576	-31,66479	0,77576	0,89487
41	0,78283	-31,65771	0,78283	1,10062
42	0,7899	-31,64922	0,7899	1,29722
43	0,79697	-31,63937	0,79697	1,4851
44	0,80404	-31,62822	0,80404	1,66462
45	0,81111	-31,61583	0,81111	1,83617

Figure III.4 : l'énergie minimale

Dans le cas présent, la distance qui annule ces forces est  $d_{H-H} = 0,74747 \text{ \AA}$ . C'est donc la longueur de la liaison (H-H) recherchée.

2) Calcule l'énergie de liaison H-H :

Etape 01 :

Ajouter un atome d'hydrogène et calculer son énergie. On a trouvé que  $E(H) = -0,496343 \text{ Ha}$ .

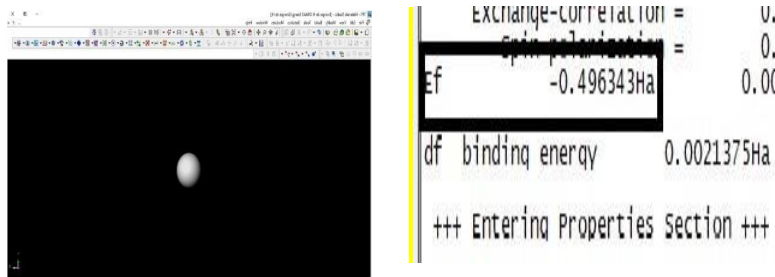


Figure III.5 : l'énergie finale d'un seul atome d'Hydrogène

Etape 02 :

Ajouter 2 atomes d'hydrogène et sélectionner une distance de 0,74Å et calculer l'énergie par Dmol3.  $E(H) = -0,496343 \text{ Ha}$ .

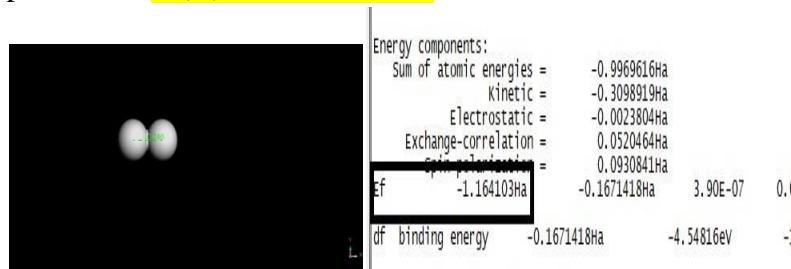


Figure III.6 : l'énergie finale de deux atomes d'Hydrogène

Donc on a :

$$E_{liai}(H-H) = E_{H-H} - 2E(H) \leftrightarrow E_{liaison}(H-H) = -1,161012 - 2x(-0,496343)$$

Clipboard								Font		Alignment		Number	
H2		=F2*27,211											
A	B	C	D	E	F	G	H						
1		Eh2	Eh		El(Ha)		El (eV)						
2		-1,164103	-0,496343		-0,171417		-4,664427987						
3													
4													
5													
6													
7													
8													
9													
10													

Figure III.7 : convertissement d'énergie

**$E_{liai}(H-H) = - 0,168326 \text{ Ha} = - 4,580318786 \text{ eV}$**

**Méthode direct (optimisation) :**

On ajoute deux atomes d'hydrogène après sélectionner une distance de 0,3Å (par choix) et calculer directement l'énergie de liaison et la distance interatomique par « Geometry optimization » in Dmol3.

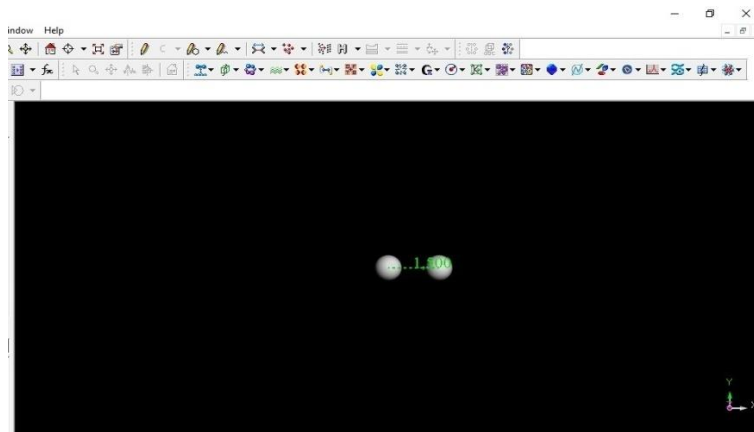


Figure III.7 : calcul de distance interatomique

- On calcule la distance interatomique (H-H) et l'énergie de liaison par optimisation de la géométrie moléculaire en imposant les critères suivant pour la convergence :

- Le max force :  $10^{-4}$
- Max itérations : 100

Ainsi, on trouve :

La distance interatomique de molécule (H-H) :

$$d(H-H) = 0.74 \text{ \AA}$$

L'énergie interatomique de molécule (H-H) :

$$E_{\text{liai}}(H-H) = -0.1641053 \text{ Ha} = -4.46554 \text{ eV} = -102.980 \text{ kcal/mol}$$

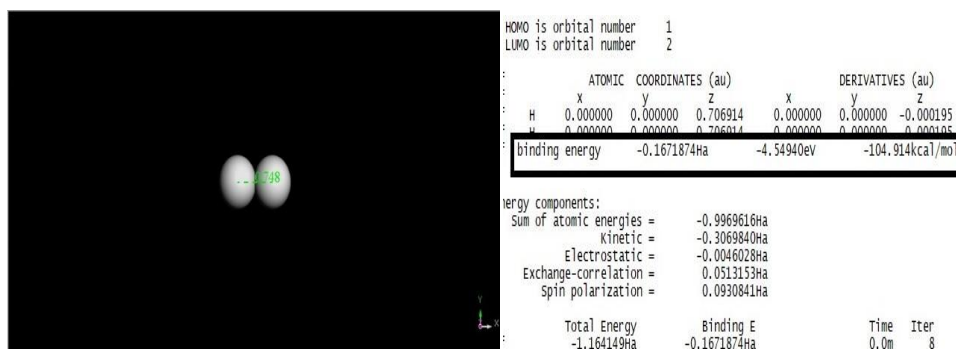


Figure III.8 : calcul de distance interatomique

Comparaison entre les deux méthodes et les résultats de la littérature :

Liaison	Energie (kJ/mol)	Liaison	Energie (kJ/mol)	Liaison	Energie (kJ/mol)	Liaison	Energie (kJ/mol)
Hydrogène		Carbone		Azote		Phosphore et soufre	
H—H	436	C—C	347	N—N	160	P—P	210
H—C	338	C—N	305	N—O	201	P—S	444
H—N	339	C—O	358	N—F	272	P—F	490
H—O	460	C—F	552	N—Si	330	P—Cl	331

$$E_L(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ/mole} = 4,52 \text{ eV}$$

- Si on compare les valeurs des énergies du tableau et les énergies interatomiques calculées par les deux méthodes (directe et indirecte), on trouve que les valeurs sont très proches et surtout pour la méthode directe qui tire profit de l'algorithme itératif d'optimisation associé au code DMOL3.
- L'erreur absolue de ce dernier donne le pourcentage 1.2 %, ce qui est tout à fait raisonnable pour la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée dans le cadre de l'approximation GGA.
- Les résultats calculés à l'aide de code **DMOL3** sont en très bon accord avec la littérature en raison de la faible valeur de l'erreur relative. Cela confirme la validité de l'approche adoptée et la crédibilité des paramètres de nos calculs.

## 1.6. Conclusion

Dans ce travail à caractère pédagogique, nous avons exploré la construction d'une molécule simple de deux atomes et nous avons calculé par deux méthodes, la distance interatomique qui sépare ses atomes à l'équilibre et son énergie de liaison. Nous avons également examiné en détail les étapes impliquées dans la construction moléculaire, en mettant l'accent sur les liaisons atomiques. En comprenant ces concepts fondamentaux, cela va nous permettre d'approfondir notre compréhension des processus moléculaires.

---

**Partie 02 : L'optimisation  
structurale de type ( $C_xH_y$  et  $C_xH_yO_z$ )**

## II.1. Introduction

Il s'agit ici de construire des modèles visant à mieux comprendre la structure et autres propriétés physicochimiques des Molécules ou groupes de molécules. Les travaux réalisés ici sont focalisés sur l'optimisation structurale de type ( $C_xH_y$  et  $C_xH_yO_z$ ) pour déterminer plusieurs grandeurs chimiques et physiques. Nous utilisons le code Dmol3, qui est comme nous l'avons déjà avancé, un programme de chimie quantique basé sur la méthode de la densité fonctionnelle (DFT). [1] .

## II.2. Rappel sur les molécules simulées dans le TP

**Les hydrocarbures :** Les hydrocarbures sont des molécules composées uniquement d'atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H) . Chaque hydrocarbure a donc pour formule  $C_xH_y$  , où x et y correspondent respectivement à un nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène [2].

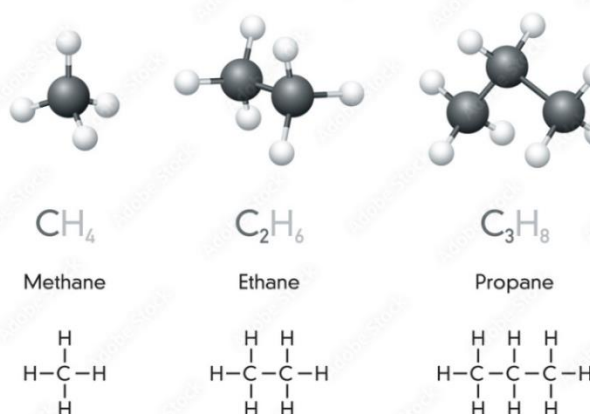


Figure IV-1 Structure chimique de quelques types d'hydrocarbures[3]

**Les carbohydrates :** Un **hydrate de carbone** est une substance chimique d'origine organique, appelée glucide ou carbohydrate. Les hydrates de carbone sont des biomolécules composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, dont les principales fonctions biologiques chez les êtres vivants sont de fournir une énergie immédiate et structurelle[4].

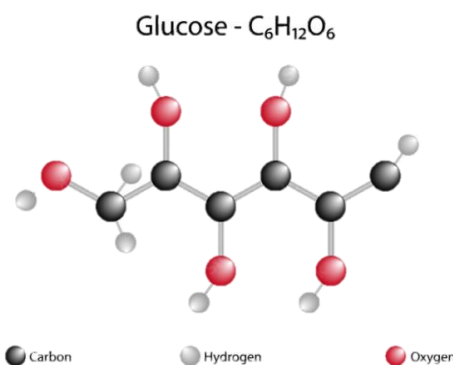


Figure IV-2 Structure chimique des glucides de glucose[5]

**Les Hydroxyphényles :** Hydroxyphényl est un terme utilisé en chimie pour décrire une molécule spécifique. Cette molécule se caractérise par la présence d'un radical phényl, qui est un groupement composé de six atomes de carbone formant un cycle aromatique.

Ce qui distingue l'hydroxyphényl des autres radicaux phényles, c'est la présence d'un groupement OH (hydroxyle) lié à l'un des atomes de carbone du cycle aromatique. Ce groupement hydroxyle confère à l'hydroxyphényl des propriétés chimiques particulières, notamment sa capacité à former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules[6].

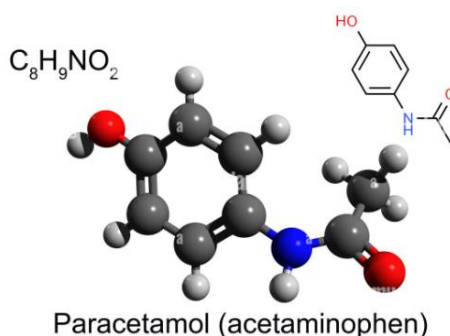


Figure IV-3 Structure chimique des Hydroxyphényl de Paracétamol[7]

### II.3. Les objectifs du TP

- Calculer l'énergie libérée par la combustion d'une mole pour les molécules  $C_xH_y$  dont : {x=1,3,4 et 8} et {y=4,8,10 et 18}.
- Maîtriser l'utilisation de Materials studio e surtout Dmol3.
- Calculer les distances interatomiques est les angles des molécules.

### II.4. Logiciel utilisé

Pour simuler les processus chimiques visés et prédire les propriétés des matériaux considérés, nous utilisons ici le module DMoL3. Notre démarche est dictée par le fait que ce code associé à Materials Studio peut prédire les processus en phase gazeuse, en solution et à l'état solide. Ceci le rend largement applicable aux problèmes de recherche dans les domaines de la chimie et de la pharmacie. L'exécution de tâches pareilles avec Materials Studio DMoL3 dans le cas de molécules hypothétiques ou bien complexes peut nous faire économiser beaucoup d'expérimentation et raccourcir votre cycle de développement [8].

## II.5. L'enthalpie de réaction $\Delta H_f$

L'enthalpie de réaction ou la chaleur standard de formation d'un composé en chimie et en thermodynamique est la variation d'enthalpie lors de la formation de 1 mole de la substance à partir de ses éléments constitutifs dans leur état de référence, avec toutes les substances dans leurs états standard[9].

- Si la valeur d'enthalpie de formation est positive donc le système est endothermique.
- Si la valeur d'enthalpie de formation est négative donc le système est exothermique.

## II.6. La théorie de VSEPR

La théorie de la répulsion des paires d'électrons de la coquille de Valence (VSEPR) est un modèle utilisé en chimie pour prédire la géométrie de molécules individuelles à partir du nombre de paires d'électrons entourant leurs atomes centraux. Elle porte également le nom de théorie de Gillespie-Nyholm d'après ses deux principaux développeurs, Ronald Gillespie et Ronald Nyholm[10].

La prémisse de VSEPR est que les paires d'électrons de valence entourant un atome ont tendance à se repousser. Plus la répulsion est grande, plus l'énergie de la molécule est élevée (moins stable). Par conséquent, la géométrie moléculaire prédite par VSEPR d'une molécule est celle qui a le moins possible de cette répulsion. Gillespie a souligné que la répulsion électron-électron due au principe d'exclusion de Pauli est plus importante dans la détermination de la géométrie moléculaire que la répulsion électrostatique.

Les connaissances de la théorie VSEPR sont dérivées de l'analyse topologique de la densité électronique des molécules. Ces méthodes de topologie chimique quantique (QCT) incluent la fonction de localisation des électrons (ELF) et la théorie quantique des atomes dans les molécules (AIM ou QTAIM)[10], [11].

## II.7. Les prérequis et suppositions

La méthode VSEPR repose sur plusieurs hypothèses, notamment concernant la nature des liaisons entre atomes :

- Les atomes d'une molécule sont maintenus ensemble par des paires d'électrons.
- Deux atomes peuvent être liés par plus d'une paire d'électrons. Parlons maintenant des liens multiples.
- Certains atomes peuvent avoir des paires d'électrons qui ne participent pas à la liaison. Nous parlons de duplication non contraignante.

- Les électrons qui composent ces paires liées ou non exercent une force électrique qui se repousse. Les doublets sont donc disposés autour de chaque atome de manière à minimiser ces valeurs de force.
- Les doublets non collés occupent plus d'espace que les doublets collés.
- Les liaisons multiples occupent plus d'espace que les liaisons simples.

## II.8. L'idée de réalisation

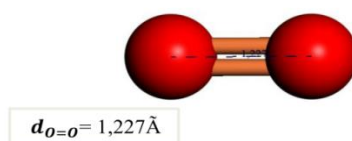
### II.8.1 Les carbohydrates

#### a. La molécule $O_2$

Ajoutez deux atomes d'oxygène et choisissez une distance de 0,7 Å. Ajoutez une double liaison entre deux atomes d'oxygène et choisissez le symbole théorique VSEPR pour ordonner la molécule.

Après calcul direct des énergies de liaison, des distances interatomiques et des valeurs d'angle par « optimisation géométrique » de Dmol3, on obtient les résultats suivants.

##### 1- La géométrie de la molécule $O_2$ :



FigureIV-4 La géométrie de la molécule  $O_2$

##### 2- L'énergie de la molécule $O_2$

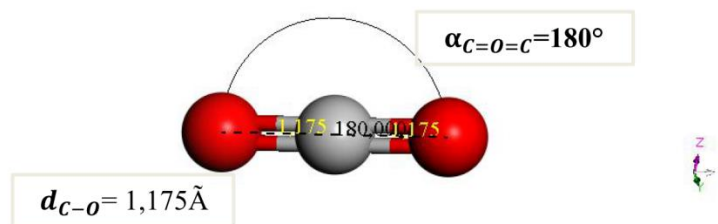
$$E_{O=O} = -150,207361 \text{ Ha} = -394369,4263 \text{ KJ/mol}$$

$$E_{\text{liaison } O=O} = -0,207152 \text{ Ha} = -543,877576 \text{ KJ/mol}$$

#### b. La molécule $CO_2$ :

Ajouter un atome de carbone et deux atomes d'oxygène, choisir des distances différentes (par choix), ajouter une double liaison entre l'oxygène et le carbone et utiliser l'icône de la théorie VSEPR pour organiser la molécule. Après avoir calculé directement l'énergie de liaison, la distance interatomique et la valeur des angles à l'aide de "optimisation de la géométrie" dans Dmol3, on obtient ceci :

##### 1- La géométrie de la molécule $CO_2$

Figure IV-5 La géométrie de la molécule  $CO_2$ 

## 2- L'énergie de $CO_2$

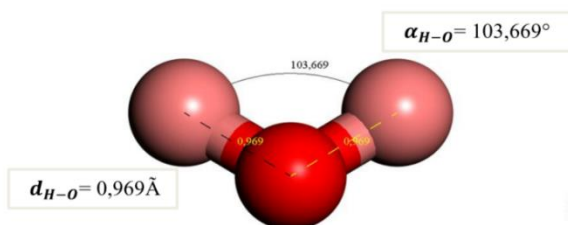
$$E(CO_2) = -188,478521 \text{ Ha} = -494850,3569 \text{ KJ/mol}$$

$$2 E_{\text{liaison C=O}} = -0,6845827 \text{ Ha} = -1797,371879 \text{ KJ/mol}$$

## c. La molécule $H_2O$

Ajoutez un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène et choisissez (arbitrairement) des distances différentes. Organisez la molécule en sélectionnant l'icône de la théorie VSEPR. Après calcul direct des énergies de liaison, des distances interatomiques et des valeurs d'angle par « optimisation géométrique » de Dmol3, voici ce qu'on doit trouver :

### 1- La géométrie de la molécule $H_2O$

Figure IV-6 La géométrie de la molécule  $H_2O$ 

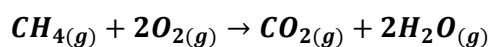
### 2- L'énergie de $H_2O$

$$E(H_2O) = -76,378613 \text{ Ha} = -200532,0484 \text{ KJ/mol}$$

$$2 E_{\text{liaison O-H}} = -0,380272 \text{ Ha} = -998,4702986 \text{ KJ/mol}$$

## d. La molécule de $CH_4$

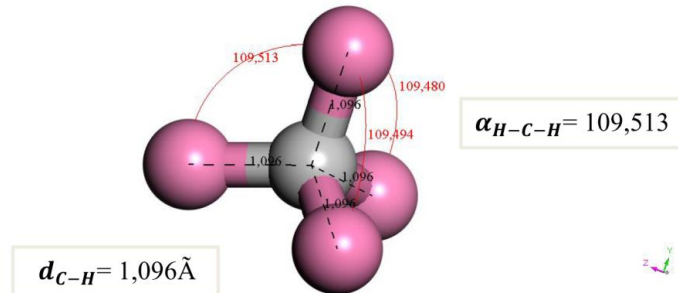
### 1- La réaction de combustion de $CH_4$



Ajoutez un atome de carbone et quatre atomes d'hydrogène et choisissez une distance arbitraire. Sélectionnez ensuite l'icône de la théorie VSEPR pour organiser les molécules.

Après l'optimisation de la géométrie de la molécule et le calcul direct des énergies de liaison, des distances interatomiques et des valeurs des angles avec Dmol3, on doit retrouver les résultats suivants :

**2- La géométrie de la molécule CH<sub>4</sub>**



FigureIV-7La géométrie de la molécule CH<sub>4</sub>

**3- L'énergie de CH<sub>4</sub>**

**$E(CH_4) = -40,464364 \text{ Ha} = - 106239,1877 \text{ KJ/mol}$**   
 **$E_{\text{liaison}}(CH_4) = - 0,6730878 \text{ Ha} = - 1767,19201 \text{ KJ/mol}$**

Pour calculer l'énergie libérée par la combustion d'une mole de CH<sub>4</sub>, on calcule :

**Méthode 01 :** par l'énergie totale

$$E_{\text{libérée}} = \sum E_{\text{produits}} - \sum E_{\text{reactifs}}$$

$$E_{\text{libérée}}(CH_4) = E_{CO_2} + 2E_{H_2O} - E_{CH_4} - 2E_{O_2}$$

$$E_{\text{libérée}}(CH_4) = -494850,3569 + 2(-200532,0484) + 106239,1877 + 2(394369,4263)$$

$$E_{\text{libérée}}(CH_4) = -936,4134555 \text{ KJ/mol}$$

**Méthode 02 :** par l'enthalpie H

$$\Delta H_f(T) = \sum \Delta H_f(T)_{\text{produits}} - \sum \Delta H_f(T)_{\text{reactifs}}$$

$$\Delta H_f(T)_{CH_4} = \Delta H_f(T)_{CO_2} + 2\Delta H_f(T)_{H_2O} - \Delta H_f(T)_{CH_4} - 2\Delta H_f(T)_{O_2}$$

L'enthalpie est correspond à la valeur de l'énergie de bonde, donc :

$$\Delta H_f(T)_{CO_2} = 2E_{\text{liaison } C=O}, \Delta H_f(T)_{CH_4} = 4E_{\text{liaison } C-H} = E_{\text{liaison } CH_4}$$

$$\Delta H_f(T)_{H_2O} = 2E_{\text{liaison } O-H}, \Delta H_f(T)_{O_2} = 2E_{\text{liaison } O=O}$$

Alors :

$$\Delta H_f(T)_{CH_4} = 2E_{\text{liaison } C=O} + 2(2E_{\text{liaison } O-H}) - E_{\text{liaison } CH_4} - 2E_{\text{liaison } O=O}$$

$$\Delta H_f(T)_{CH_4} = -1797,371879 - 2 \times 998,4702986 + 1797,371879 + 2 \times 543,877576$$

$$\Delta H_f(T)_{CH_4} = -939,3653052 \text{ KJ/mol} \quad (\text{Le system est exothermique}).$$

La Comparaison en detail du resulta obtenu avec la resultat experimentale dans le tableaux **Tableau 0-1 pages 52**

**La Comparaison du resulta obtenu avec la resultat experimentale :**

$$\Delta H_f(T)_{CH_4} (\text{exp}) = -890 \text{ KJ/mol}$$

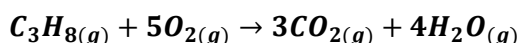
L'erreur absolu pour CH4 est 5.54% ( calculé par le relation suivant :

$$| \Delta H_f(\text{Calculé}) - \Delta H_f(\text{exp}) | / \Delta H_f(\text{exp}) \times 100 ) .$$

L'erreur absolue est très faible et peut être négligée. Nous pouvons donc estimer avoir des résultats expérimentaux fiables dans des études similaires avec DMOL3.

## e. La molécule $C_3H_8$

### 1- La réaction de combustion



**Etapes :** on réalise les mêmes étapes 1, 2 et 3 et on résulte dans ce tableau :

Tableau 0-2les paramètres nécessaires pour calculer l'énergie et l'enthalpie de combustion de molécule  $C_3H_8$

Molécules	E (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)
O <sub>2</sub>	-394369,4263	-543,877576
CO <sub>2</sub>	-494850,3569	-1797,371879
H <sub>2</sub> O	-200532,0484	-998,4702986

#### Etape 04 :

Ajoutez 3 atomes de carbone et 8 atomes d'hydrogène et choisissez différentes distances (au choix). Sélectionnez ensuite l'icône de la théorie VSEPR pour placer la molécule. Après calcul direct des énergies de liaison, des distances interatomiques et des valeurs d'angle par « optimisation géométrique » de Dmol3, on trouve :

### 2- La géométrie de la molécule $C_3H_8$

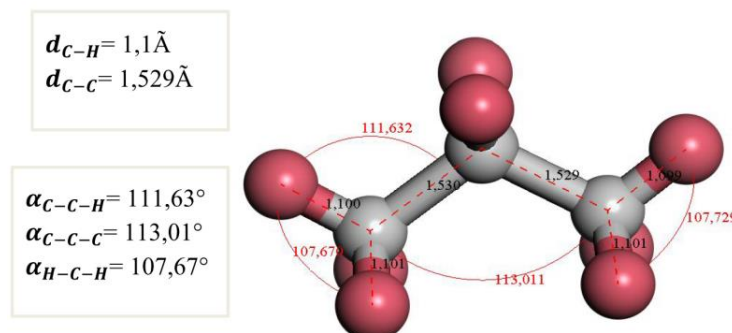


Figure IV-8La géométrie de la molécule  $C_3H_8$

3- L'énergie de  $C_3H_8$ 

$$E(C_3H_8) = -119,003749 \text{ Ha} = -312444,343 \text{ KJ/mole}$$

$$E_{\text{liaison}}(C_3H_8) = -1,6286782 \text{ Ha} = -4276,094614 \text{ KJ/mole}$$

4- L'énergie libérée de  $C_3H_8$ 

Pour calculer l'énergie libérée par la combustion d'une mole de  $C_3H_8$ , on calcule :

**Méthode 01 :** par l'énergie totale

$$E_{\text{libérée}}(C_3H_8) = 3E_{CO_2} + 4E_{H_2O} - E_{C_3H_8} - 5E_{O_2}$$

$$E_{\text{libérée}}(C_3H_8) = -2387,789856 \text{ KJ/mol}$$

**Méthode 02 :** par l'enthalpie H

$$\Delta H_f(T)_{C_3H_8} = 3\Delta H_f(T)_{CO_2} + 4\Delta H_f(T)_{H_2O} - \Delta H_f(T)_{C_3H_8} - 5\Delta H_f(T)_{O_2}$$

L'enthalpie est correspond à la valeur de l'énergie de bonde, donc :

$$\Delta H_f(T)_{CO_2} = 2E_{\text{liaison } C=O}, \Delta H_f(T)_{C_3H_8} = 8E_{\text{liaison } C-H} + 2E_{\text{liaison } C-C} = E_{\text{liaison } C_3H_8}$$

$$\Delta H_f(T)_{H_2O} = 2E_{\text{liaison } O-H}, \Delta H_f(T)_{O_2} = E_{\text{liaison } O=O}$$

Alors :

$$\Delta H_f(T)_{C_3H_8} = 3(2E_{\text{liaison } C=O}) + 4(2E_{\text{liaison } O-H}) - E_{\text{liaison } C_3H_8} - 5E_{\text{liaison } O=O}$$

$$\Delta H_f(T)_{C_3H_8} = -3(1797,371879) - 4 \times 998,4702986 + 4276,09461 + 5 \times 543,877576$$

$$\Delta H_f(T)_{C_3H_8} = -2390,51434 \text{ KJ/mol} \quad (\text{le system est exothermique})$$

La Comparaison en détail du résultat obtenu avec le résultat expérimental dans le tableau Tableau 0-3 pages 52

**La Comparaison du résultat obtenu avec la résultat expérimentale :**

$$\Delta H_f(T)_{C_3H_8} (\text{exp}) = -2220 \text{ KJ/mol}$$

L'erreur absolu pour  $C_3H_8$  est 7.68% ( calculé par le relation suivant :

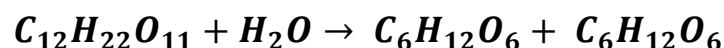
$$|\Delta H_f(\text{Calculé}) - \Delta H_f(\text{exp})| / \Delta H_f(\text{exp}) \times 100.$$

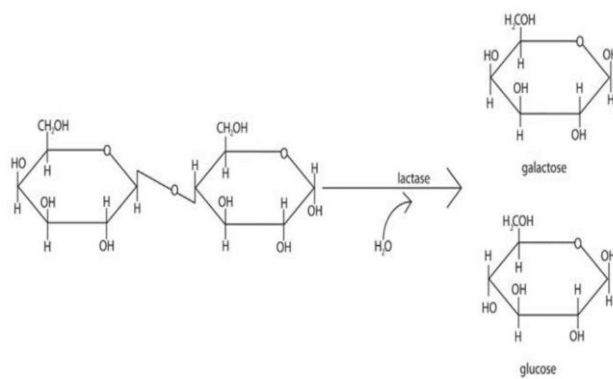
Le pourcentage d'erreur absolue est très faible et peut être négligé. Dans des études similaires, nous pouvons nous référer aux résultats de DMOL3 pour sa crédibilité.

## II.8.2 Les carbohydrates

### a. Molécule de Lactose

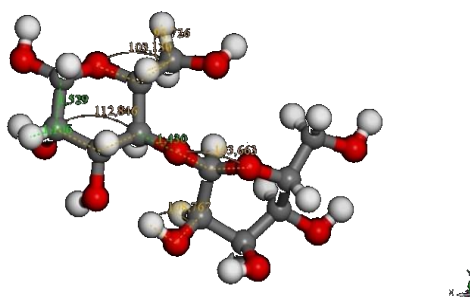
#### a.1. Réaction de dissociation de lactose





FigureIV-9réaction de dissociation de Lactose

a.2. La géométrie de la molécule Lactose



FigureIV-10la géométrie de Lactose

a.3. L'enthalpie  $C_{12}H_{22}O_{11}$

	Electrostatic =	-4.020170Ha	
	Exchange-correlation =	3.0689222Ha	
	Spin polarization =	2.1831938Ha	
	Total Energy		Binding E
Ef	-1296.997236Ha		<b>-7.4860364Ha</b>
	Cartesian Hessian Update		
	Hessian updated using BFGS Update		

Figure 0-11l'enthalpie de Lactose

$\Delta H_f(C_{12}H_{22}O_{11}) = -7,4860364 \text{ Ha}$

b. La molécule de Galactose

b.1. La géométrie de la molécule Galactose

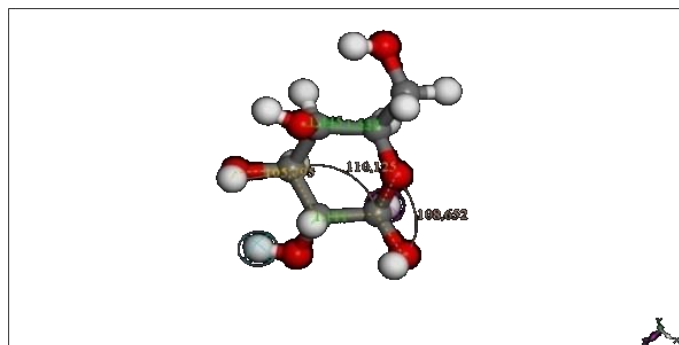


Figure 0-12la géométrie de Galactose

b.2. L'enthalpie de Galactose

	Exchange-correlation =	1.6069841Ha
	Spin polarization =	1.1630558Ha
Ef	Total Energy	-686.694101Ha
		Binding E
		-3.9384567Ha

FigureIV-13l'enthalpie de Galactose

**$\Delta H_f(\text{Galactose}) = -3,9384567 \text{ Ha}$**

c. La molécule Glucose

c.1. La géométrie de la molécule Glucose

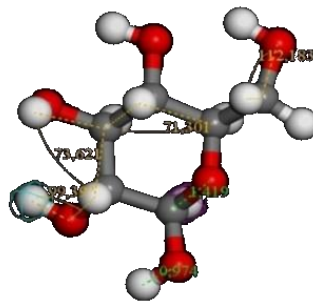


Figure 0-14: la géométrie de Glucose

c.2. L'enthalpie de Glucose

	Exchange-correlation =	1.6097183Ha
	spin polarization =	1.1630558Ha
Ef	Total Energy	-686.697149Ha
		Binding E
		-3.9415051Ha

Figure 0-15l'enthalpie de Glucose

**$\Delta H_f(\text{Glucose}) = -3,9415051 \text{ Ha}$**

d. La molécule H<sub>2</sub>O

d.1. La géométrie de la molécule H<sub>2</sub>O

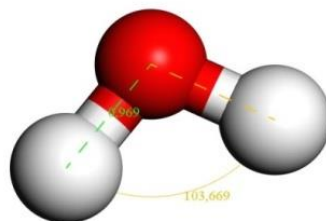
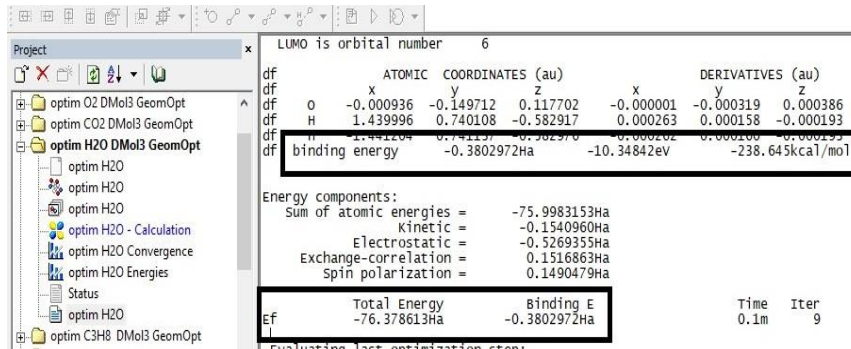


Figure 0-16la géométrie de H<sub>2</sub>O

d.2. L'enthalpie de H<sub>2</sub>O



FigureIV-17l'enthalpie de H<sub>2</sub>O

**$\Delta H_f(H_2O) = -0,3802972 \text{ Ha}$**

e. Calcule l'enthalpie de réaction ( $\Delta H_{\text{réa}}$ ) de dissociation de Lactose :

$\Delta H_{\text{réa}}(C_{12}H_{22}O_{11}) = \sum \Delta H_{\text{produit}} - \sum \Delta H_{\text{réactifs}}$

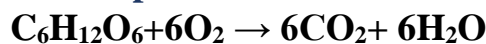
$\Delta H_{\text{réa}}(C_{12}H_{22}O_{11}) = (\Delta H_{\text{galactose}} + \Delta H_{\text{glucose}}) - (\Delta H_{\text{lactose}} + \Delta H_{H_2O})$

Tableau 0-4: les paramètres nécessaires pour calculer l'énergie et l'enthalpie de combustion de molécule Lactose

	$\Delta H_f(Ha)$	$\Delta H_f(kcal/mol)$	$\Delta H_{\text{rea}}(kcal/mol)$
Lactose	-7,4860364	-4697,487841	<b>-8,5516955</b>
H <sub>2</sub> O	-0,3802972	-238,636493	
Galactose	-3,9384567	-2471,381579	
Glucose	-3,9415051	-2473,29445	

**$\Delta H_r(C_{12}H_{22}O_{11}) = -8,5516955 \text{ Kcal/mol}$**

f. La réaction du processus respiratoire



D'après les résultats des calculs précédents, on a le tableau suivant :

TableauIV-5les paramètres nécessaires pour calculer l'énergie et l'enthalpie de La réaction du processus respiratoire

Molécules	$\Delta H_f(Ha)$	$\Delta H_f(kcal/mol)$	$\Delta H_{\text{rea}}(kcal/mol)$
O <sub>2</sub>	-0,2068472	-2471,381579	
CO <sub>2</sub>	-0,6845831	-2473,29445	
H <sub>2</sub> O	-0,3802972	-129,796618	
Galactose	-3,9384567	-429,5758953	<b>-759,1130423</b>
Glucose	-3,9451051	-238,636493	<b>-757,2001713</b>

**$\Delta H_{\text{réa}}(\text{galactose}) = -759,1130423 \text{ Kcal/mol}$**

**$\Delta H_{\text{réa}}(\text{glucose}) = -757,2001713 \text{ Kcal/mol}$**



c.2. L'enthalpie de l'Anhydride éthanoïque

```

Exchange-correlation =      0.8647742Ha
spin polarization =      0.6324528Ha

Total Energy              Binding E
Ef      -381.455983Ha      -2.2856424Ha

Evaluating last optimization step:
Predicted energy change = -0.251E-05 Ha
    
```

Figure 0-22 l'enthalpie de l'Anhydride éthanoïque

**d. La molécule de Paracétamol  $C_8H_9NO_2$**

d.1. La géométrie de Paracétamol

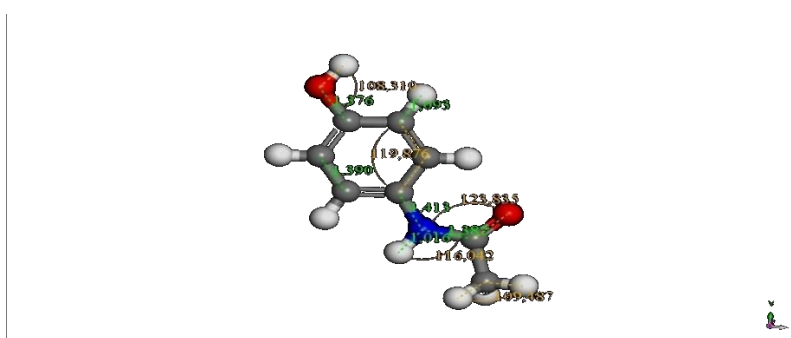


Figure 0-23 la géométrie de Paracétamol

d.2. L'enthalpie de Paracétamol

```

Exchange-correlation =      1.4288064Ha
spin polarization =      1.0253981Ha

Total Energy              Binding E
Ef      -515.072443Ha      -3.6983189Ha

Cartesian Hessian Update
    
```

Figure 0-24: l'enthalpie de Paracétamol

**$\Delta H_f(C_8H_9NO_2) = -3,6983189 \text{ Ha}$**

**e. La molécule d'acide éthanoïque  $C_2H_4O_2$**

e.1. La géométrie d'acide éthanoïque

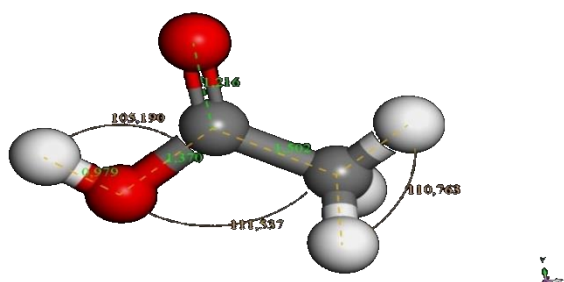


Figure 0-25 la géométrie d'acide éthanoïque

e.2. L'enthalpie d'acide éthanoïque

```

Exchange-correlation = 0.5116113Ha
Spin polarization = 0.3876853Ha
Ef Total Energy -228.930891Ha Binding E -1.3456766Ha
Evaluating last optimization step:
Predicted energy change = -0.343E-05 Ha
    
```

Figure 0-26 l'enthalpie d'acide éthanoïque

**$\Delta H_f(C_2H_4O_2) = -1,3456766 \text{ Ha}$**

f. Calcule l'enthalpie ( $\Delta H$ ) de réaction de la synthèse de paracétamol :

$$\Delta H_{reaction} = \sum \Delta H_{produits} - \sum \Delta H_{reactifs}$$

$$\Delta H_{reaction} = (\Delta H_{paracetamol} + \Delta H_{C_2H_4O_2}) - (\Delta H_{C_6H_7NO} + \Delta H_{C_4H_6O_3})$$

Tableau 0-6 les paramètres nécessaires pour calculer l'énergie et l'enthalpie de La synthèse de Paracetamol

Molécules	$\Delta H_f(Ha)$	$\Delta H_f(kcal/mol)$	$\Delta H_{réaction}(kcal/mol)$
Para-aminophénol	-2,3750089	-1716,218085	<b>-14,6484855</b>
Anhydride éthanoïque	-2,2856424	-1434,240606	
Paracétamol	-3,6983189	-2320,6511	
Acide éthanoïque	-1,3456766	-844,4120665	

**$\Delta H_{réaction} = -14,6484855 \text{ Kcal/mol}$**

**II.9. Discussion**

Les résultats de ce tableau ont été obtenus en répétant les mêmes étapes précédentes de le méthane CH<sub>4</sub> , pour (propane avec erreur de **7.06 %** , butane avec erreur de **8.01 %** , octane avec erreur de **8.94 %** ) .

**II.9.1 Les hydrocarbures**

Tableau IV-7 les resultats des hydrocarbures

Hydrocarbures	Méthane	Propane	Butane	Octane
Formule	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
Masse molaire moléculaire (g/mol)	16,04	44.1	58.12	114.23
Energie libérée par la Combustion d'une Mole (KJ/mole)	-890	-2220	-2880	-5512
Energie libérée par la combustion d'une mole (KJ/mol)	-936,4134	-2390,514	-3113,431	-6005,23972

Tableau 0-8 Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques des hydrocarbures

Energie (eV) Molécules	Théorique		Expérimentale	Valeurs de l'erreur $\varepsilon$	
	Elibérée	$\Delta H_f(T)$		Elibérée	$\Delta H_f(T)$
CH <sub>4</sub>	-936,4134555	-939,3653052	-890	46,413455	49,365305
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-2387,789856	-2390,514337	-2220	167,78985	170,51433
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-3110,822362	-3113,431584	-2880	230,82236	233,43158
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-6003,08629	-6005,239725	-5512	491,08628	493,23972

### Conséquences

On remarque que les valeurs de l'erreur absolu ne sont pas considérables devant les grandes valeurs d'énergie expérimentales (KJ/mole). Ceci veut dire que nos valeurs prédites par simulation sont très proches des valeurs reconnues valables expérimentalement. Ainsi, les résultats obtenus témoignent en faveur de la validité du choix des approches adopté et des paramètres des calculs. On peut voir également que toutes les valeurs sont négatives donc les réactions de combustion sont exothermiques. En effet, les réactions de combustion sont généralement exothermiques, ce qui signifie qu'elles produisent de la chaleur et libèrent de l'énergie. L'énergie est libérée lorsque les liaisons chimiques des réactifs sont rompues et de nouvelles liaisons sont établies pour former les produits de combustion. La réaction de combustion est généralement décrite comme une réaction entre un combustible et un comburant (comme l'oxygène) dans la présence d'une source d'énergie initiale (telle qu'une étincelle ou une flamme). Lorsque le combustible réagit avec le comburant, les liaisons chimiques dans le combustible sont rompues et les atomes se réarrangent pour former de nouvelles liaisons, produisant des produits de combustion (gaz, vapeurs, etc.).

La chaleur libérée lors de la combustion est utilisée dans de nombreuses applications, telles que la production d'énergie thermique, le chauffage, la cuisson, etc. Cependant, il est important de noter que la combustion peut également être dangereuse si elle n'est pas contrôlée, car elle peut entraîner des incendies, des explosions ou des émissions de gaz nocifs.

Tableau 0-9 Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques des carbohydrates et synthèse de Paracetamol

Les réactions	$\Delta H(\text{réaction})$ (Kcal/mol)	$\Delta H(\text{réaction})(\text{Kcal/mol})$ Expérimentale	Exothermique ou endothermique
Processus respiratoire (Galactose)	-759,1130423	- 670	<b>Exothermique</b>
Processus respiratoire (Glucose)	-757,2001713	-670	<b>Exothermique</b>
Dissociation de Lactose	-8,5516955	-8,58	<b>Exothermique</b>
Synthèse de paracétamol	-14,6484855	--	<b>Exothermique</b>

## II.9.2 Les carbohydrates et synthèse de Paracétamol

Si on compare les valeurs trouvées par DMOL3, on trouve une bonne concordance. Cela témoigne en faveur de la validité de notre approche et donne crédibilité aux résultats obtenues.

Pour de plus simples informations sur les détails de ces manipes voulez-vous reporter à la vidéo 2 du didacticiel sur le CD en Annex.

## II.10. Conclusion

Dans le cadre des travaux réalisés ici, nous avons exploré la construction d'une molécule et le calcul de l'enthalpie de la réaction conduisant à sa formation. Nous avons examiné en détail les étapes impliquées dans la construction moléculaire, en mettant l'accent sur les liaisons atomiques et les interactions entre les atomes. En comprenant ces concepts fondamentaux, nous avons pu aborder le calcul de l'enthalpie, qui mesure la quantité de chaleur échangée lors de la formation de la molécule. Cette approche nous a permis d'appréhender les principes théoriques sous-jacents à la chimie et d'approfondir notre compréhension des processus moléculaires.

## II.11. Références

- [1] A. R. Leach, *Molecular modelling: principles and applications*, 2nd ed. Harlow, England: Prentice Hall, 2001.
- [2] “Hydrocarbure : définition, classification et utilisation,” *Geo.fr*, Oct. 26, 2022. <https://www.geo.fr/environnement/hydrocarbure-definition-classification-et-utilisation-193625> (accessed Jun. 10, 2023).
- [3] “Methane, ethane, propane. Molecule ball-and-stick models and chemical...,” *iStock*, Sep. 30, 2018. <https://www.istockphoto.com/fr/vectoriel/m%C3%A9thane-%C3%A9thane-les-formules-chimiques-de-propane-et-de-mod%C3%A8les-de-mol%C3%A9cule-gm1046497054-279987821> (accessed Jun. 11, 2023).
- [4] “Hydrocarbon | Definition, Types, & Facts | Britannica.” <https://www.britannica.com/science/hydrocarbon> (accessed Jun. 11, 2023).
- [5] “Photographie Chemical structure of glucose. Sugar, carbohydrates - Acheter-le sur Europosters.fr.” <https://www.europosters.fr/imprimez-sur-du-papier-photo-f411284272?idv=54401&size=40> (accessed Jun. 11, 2023).
- [6] “Définition de hydroxyphényl | Dictionnaire français,” *La langue française*. <https://www.lalanguefrancaise.com/dictionnaire/definition/hydroxyphenyl> (accessed Jun. 06, 2023).
- [7] “Paracetamol - structural chemical formula of the analgesic, 3d & 2d...,” *iStock*, May 22, 2015. <https://www.istockphoto.com/vector/paracetamol-structural-chemical-formula-of-the-analgesic-gm474706540-65020195> (accessed Jun. 06, 2023).
- [8] “BIOVIA Materials Studio - BIOVIA - Dassault systèmes®.” <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/> (accessed Jun. 06, 2023).
- [9] la rédaction de Futura, “Définition | Enthalpie | Futura Sciences,” *Futura*. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-enthalpie-2079/> (accessed Jun. 11, 2023).

- [10] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, and P. J. MacDougall, "A physical basis for the VSEPR model of molecular geometry," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, no. 22, pp. 7329–7336, Oct. 1988, doi: 10.1021/ja00230a009.
- [11] R. J. Gillespie, "Fifty years of the VSEPR model," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 252, no. 12, pp. 1315–1327, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.ccr.2007.07.007.

## **Partie 03: Les propriétés physiques des molécules**

### **III.1. Introduction**

Les propriétés physiques intrinsèques d'un matériau peuvent être utilisées comme mesure par laquelle les avantages de ce matériau par rapport à un autre peuvent être comparées. Elles permettent également la sélection des matériaux dans les divers applications technologiques et industrielles.

Une propriété peut être une constante ou peut être une fonction d'une ou plusieurs variables indépendantes, telles que la température. Les propriétés des matériaux varient souvent dans une certaine mesure en fonction de la direction dans le matériau dans lequel elles sont mesurées, une condition appelée anisotropie. Les propriétés des matériaux qui se rapportent à différents phénomènes physiques se comportent souvent de manière linéaire (ou approximativement) dans une plage de fonctionnement donnée. Les modéliser sous forme de fonctions linéaires peut simplifier considérablement les équations constitutives différentielles utilisées pour décrire la propriété.

On s'intéresse dans ce chapitre à identifier les propriétés électroniques et optiques de quelques matériaux en utilisant la DFT en tant qu'une méthode de simulation.

#### **a. Le but du TP**

- **Calcul de la structure électronique. Cela inclut :**
  - **la densité d'états électronique DOS.**
  - **La densité électronique en 2 et 3D.**
  - **L'orbitale HOMO, LUMO et  $E_{\text{gap}}$ .**
- **Calcule des propriétés optiques. Cela inclut :**
  - **L'absorption et le domaine de transparence.**
  - **Le domaine de la réponse maximale en absorption.**

#### **b. Logiciels utilisés**

- **Le module Dmol3 de la suite Materials studio.**
- **Origin Pro 8.1**

## III.2. Les propriétés électroniques

### III.2.1 Définition

Les propriétés électroniques distinguent souvent un matériau d'un autre (métal-isolant). Le comportement de conduction est décrit par la différence entre les bandes de valence et de conduction (la largeur de la bande interdite).

La théorie des bandes s'exprime comme suit :

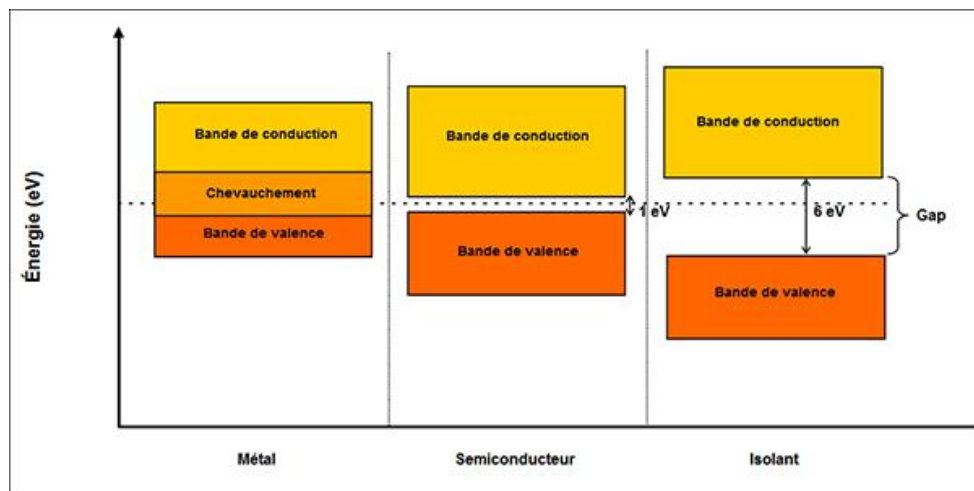


Figure III-1a structure des bandes[1]

### Quelques définitions

**La densité des états électroniques DOS :** En physique de la matière condensée et des solides, la densité d'états électroniques (DOS) mesure le nombre d'états électroniques d'une énergie spécifique qui peuvent être occupés dans le matériau considéré. Elle est souvent représentée par les lettres  $g$ ,  $\rho$ ,  $D$ ,  $n$  ou  $N$ . Plus précisément, la densité d'états  $N(E)$  est le nombre d'états électroniques disponibles avec des énergies comprises entre  $E$  et  $E+dE$  par unité de volume dans un solide ou par unité de maille dans un cristal, et elle est définie par une étude approfondie. La notion de densité d'états s'applique aussi bien aux bosons (photons, phonons, etc.) qu'aux fermions. Si vous connaissez la relation de dispersion, vous pouvez calculer cette quantité. La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin et est exprimée pour un système 3D comme suit[2] :

$$D(E) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} A(k, E) \quad (\text{II.1})$$

Cette mesure est très pratique en physique expérimentale car elle peut être mesurée directement, contrairement à la fonction d'onde. La Théorie de la densité fonctionnelle (DFT pour Density Functional Theory en anglais) permet de calculer une estimation précise de la densité d'états pour de nombreux matériaux, surtout ceux où les électrons ne sont pas fortement interconnectés [2].

**Les orbitales HOMO, LUMO et l'énergie de gap :** En science chimique, HOMO et LUMO sont des sigles de langue anglaise (« highest occupied molecular orbital » et « lowest unoccupied molecular orbital ») qui font référence à des catégories d'orbitales moléculaires. Dans la langue française, ces abréviations se traduisent respectivement par la « plus élevée des orbitales moléculaires occupées » et la « plus basse des orbitales moléculaires non occupées »[3].

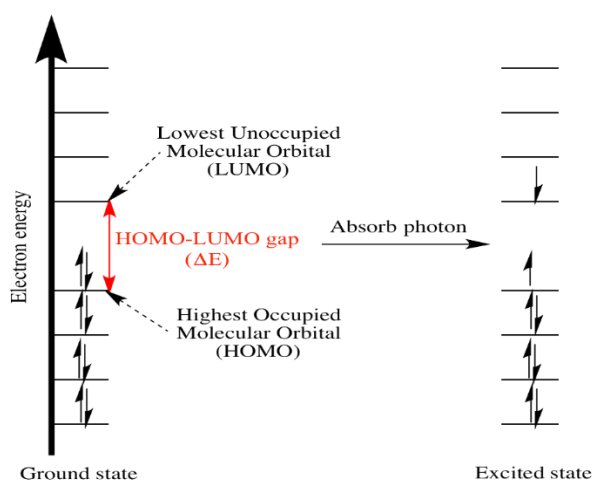


Figure III-2gap de HOMO-LUMO [4]

## III.2.2 Etude de propriétés électroniques la molécule de Propane $C_3H_8$

### a. La densité des états électroniques

#### ➤ Géométrie optimisée $C_3H_8$ :

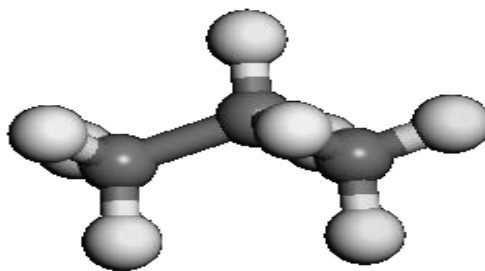


Figure III-3 la géométrie optimisée de Propane

➤ La densité des états électroniques

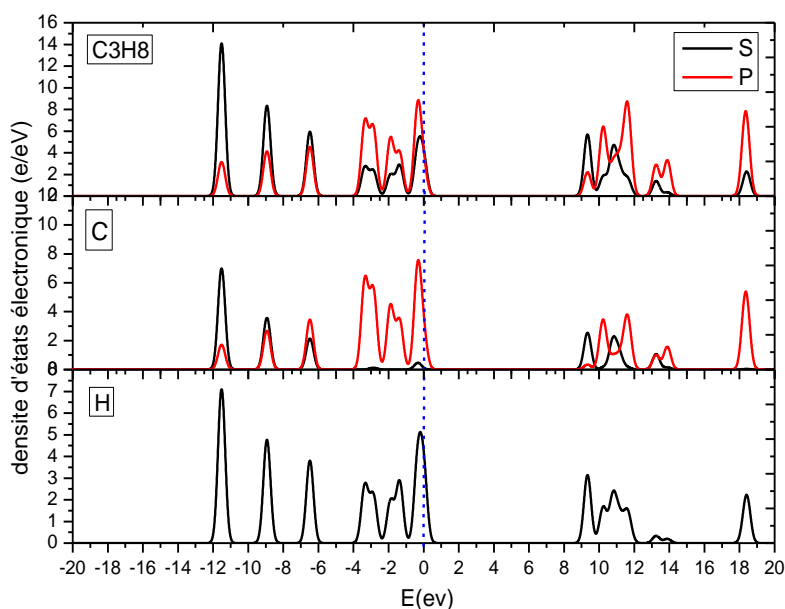


Figure III-4 DOS de Propane

L'interprétation des graphes

**Pour l'atome d'hydrogène :**

On remarque qu'aux énergies -11, -9, -6 eV, les pics de **S-H** sont des pics verticaux alors les électrons de cette orbital ne font pas des liaisons

Dans l'intervalle [-4, 0] le pic est horizontal **S-H** → les électrons de cette orbitale font des liaisons

**Pour l'atome de carbone :**

On remarque que -11,-9,-6 eV les pics de **S** et **p** sont des pics verticaux alors les électrons de cette orbital ne font pas des liaisons

Dans l'intervalle [-4,0] un pic horizontal de **P-C** → les électrons de cette orbitale font des liaisons

**Conclusion :** les électrons responsables de la liaison dans la molécule  $C_3H_8$  sont les électrons de l'orbital **S-H** et les électrons de l'orbital **P-C**

➤ La densité des états en 2D et 3D

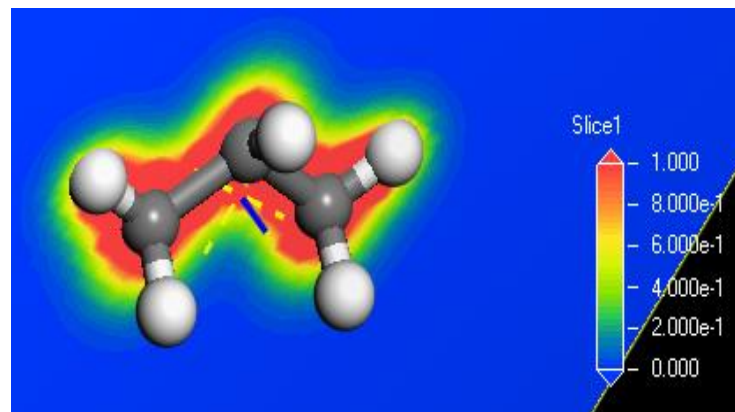


Figure III-5DOS en 2D de Propane

2D : On remarque il y a un chevauchement électronique entre les atomes de carbone plus que les atomes d'hydrogène. Il y'a donc une forte probabilité d'existence des électrons entre deux atomes de C.

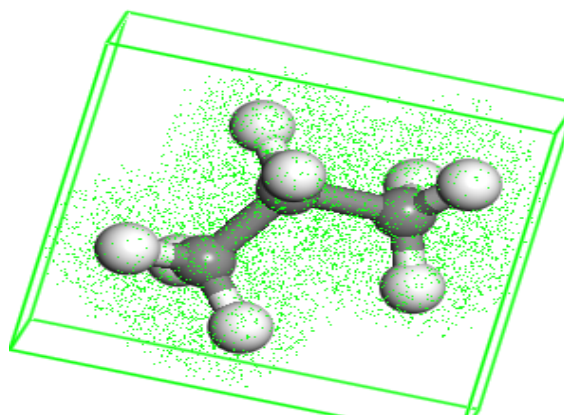
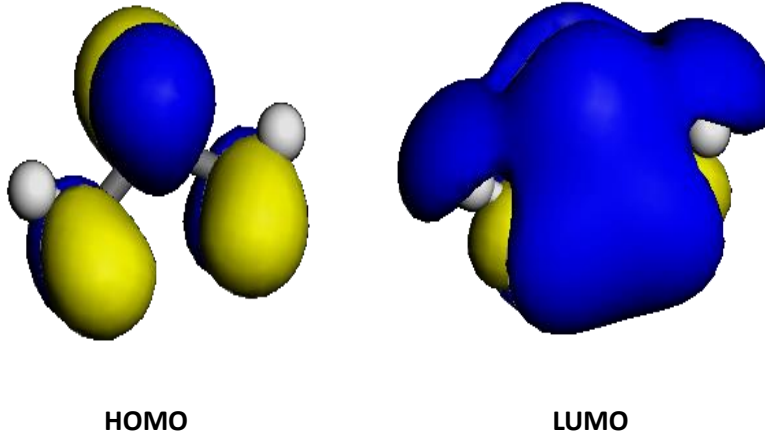


Figure III-6DOS en 3D de Propane

3D : On remarque une seule couleur entre les atomes (verte) → existence de liaison.

**b. L'orbitale HOMO, LUMO et l'énergie de gap**



*Figure III-7: HOMO et LUMO de Propane*

$$E_{gap} = E(LUMO) - E(HOMO)$$

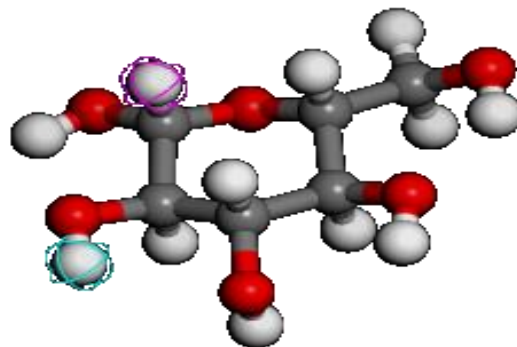
$$E_{gap} = 0.062021 - (-0.281029) = 0.34305$$

$$E_{gap} = 9.26235 \text{ eV} \longrightarrow \text{la molécule } C_3H_8 \text{ est isolant}$$

**III.2.3 Eude de propriétés électroniques de la molécule Glucose**

**a. La densité des états électroniques**

➤ La géométrie optimisée du Glucose :



*Figure III-8la géométrie optimisée de Glucose*

➤ La densité des états électronique

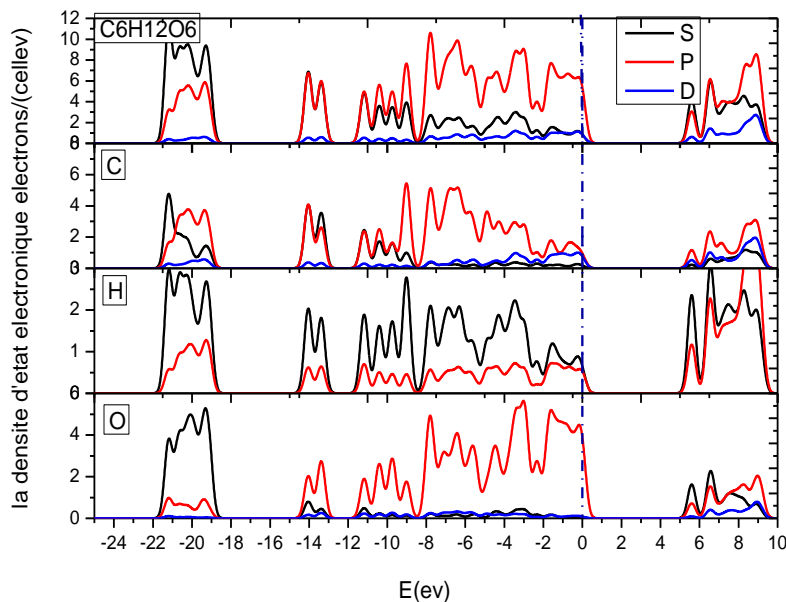


Figure III-9DOS de Glucose

➤ L'interprétation des graphes

1- Pour l'atome de l'oxygène :

Dans l'intervalle  $[-22 ; -19]$  eV, les pics de **S** et **P** sont des pics horizontaux → les électrons de cette orbitales font des liaisons.

Dans les intervalles  $[-15 ; -13]$  eV, et  $[-12 ; 0]$  eV les pics de **P** sont des pics horizontaux → les électrons de cette orbitales font des liaisons.

2- Pour l'atome d'hydrogène :

Dans l'intervalle  $[-22 ; -19]$  eV, les pics de **S** et **P** sont des pics horizontaux → les électrons de cette orbitales font des liaisons.

Dans les intervalles  $[-15 ; -13]$  eV, et  $[-12 ; 0]$  eV les pics de **S** et **P** sont des pics horizontaux → les électrons de cette orbitales font des liaisons.

3- Pour l'atome de carbone :

Dans l'intervalle  $[-22 ; -19]$  eV, les pics de **S** et **P** sont des pics horizontaux → les électrons de ces orbitales font des liaisons.

Dans les intervalles  $[-15 ; -13]$  ev, et  $[-12 ; 0]$  ev les pics de **P** sont des pics horizontaux → les électrons de cette orbitales font des liaisons.

**Conclusion :** il existe des Liaisons entre l'orbital **P-C**, **P-O**, **S-O** et **S-H** dans l'intervalle  $[22, -19]$  ;  $[-15, -13]$  et  $[-12, 0]$  ev.

### ➤ La densité des états en 2D et 3D

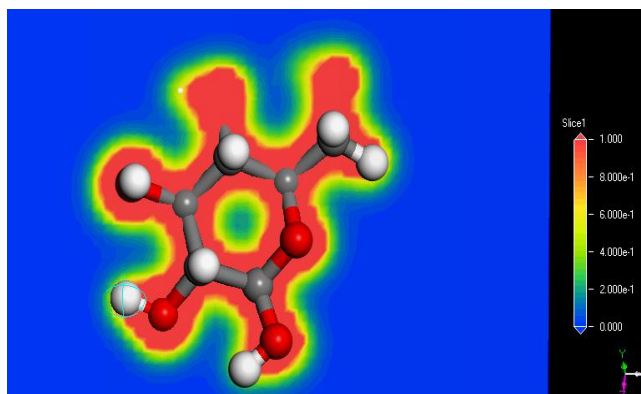


Figure III-10 DOS en 2D de Glucose

**2D :** On remarque il y a un chevauchement électronique élève entre les atomes de C et O et faible dans atomes d'hydrogène, Probabilité d'existence des électrons entre C et O est 100 %.

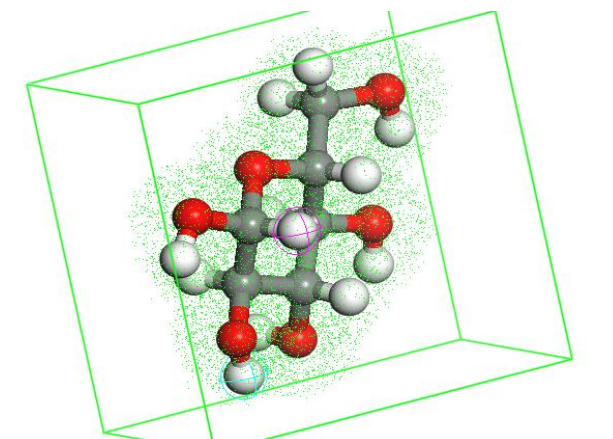


Figure III-11 DOS en 3D de Glucose

**3D :** On remarque une seule couleur entre les atomes (verte) → existence de liaison.

### b. L'orbitale HOMO, LUMO et l'énergie de gap

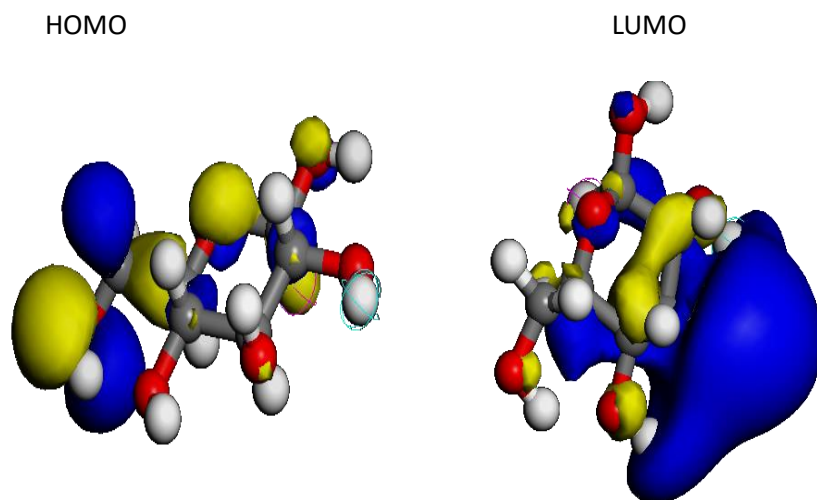


Figure III-12 HOMO et LUMO de Glucose

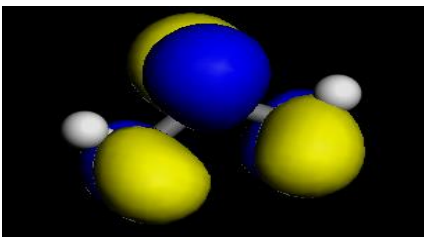
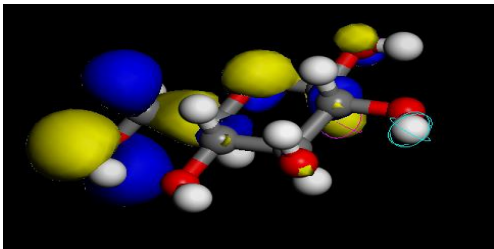
$$E_{gap} = E(LUMO) - E(HOMO)$$

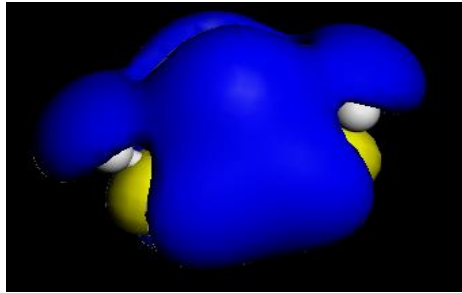
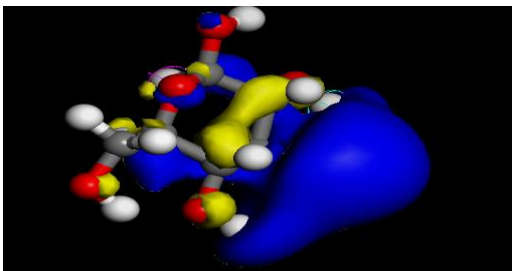
$$E_{gap} = -0.01585 - (-0.221496) = 0.20565$$

$E_{gap} = 5.55 \text{ ev}$   $\longrightarrow$  la molécule de glucose est isolant.

➤ **Les résultats :**

Tableau III-1 discussion des résultats électroniques

Molécule	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Glucose
DOS	Il existe des Liaisons les (é) de l'orbital <b>S-H</b> et <b>P-C</b>	<b>Il existe des Liaisons entre l'orbital P-C, P-O, S-O et S-H</b>
2D	Il y a un chevauchement électronique entre les atomes de carbone	Il y a un chevauchement électronique élève entre les atomes de C et O
3D	Une seule couleur entre les atomes (verte) $\rightarrow$ existence de liaison	Une seule couleur entre les atomes (verte) $\rightarrow$ existence de liaison
HOMO		

LUMO		
$E_{\text{gap}}$	$E_{\text{gap}} = 9.26235 \text{ eV}$	$E_{\text{gap}} = 5.55 \text{ eV}$
Conduction électrique	La molécule $\text{C}_3\text{H}_8$ est isolante	La molécule de glucose est isolante

### III.3. Les propriétés optiques

#### III.3.1 Définition

La façon dont les matériaux interagissent avec la lumière **détermine** leurs propriétés optiques. La matière a des propriétés optiques, ce qui signifie qu'elle interagit avec la lumière de certaines manières [5]. On s'intéresse dans ce TP à calculer l'absorption du Glucose, du Lactose et du Propane.

#### Quelques définitions

**L'absorption :** La prise de lumière est le processus par lequel la matière absorbe la lumière et la transforme en énergie. Les électrons d'un atome vibrent à une fréquence spécifique, appelée fréquence naturelle. C'est pourquoi les objets ont des couleurs différentes : les électrons de différents matériaux vibreront à des vitesses différentes et absorberont donc des fréquences de lumière différentes[5].

**Le spectre électromagnétique :** Le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques selon leur longueur d'onde (ou leur fréquence, ou leur énergie).

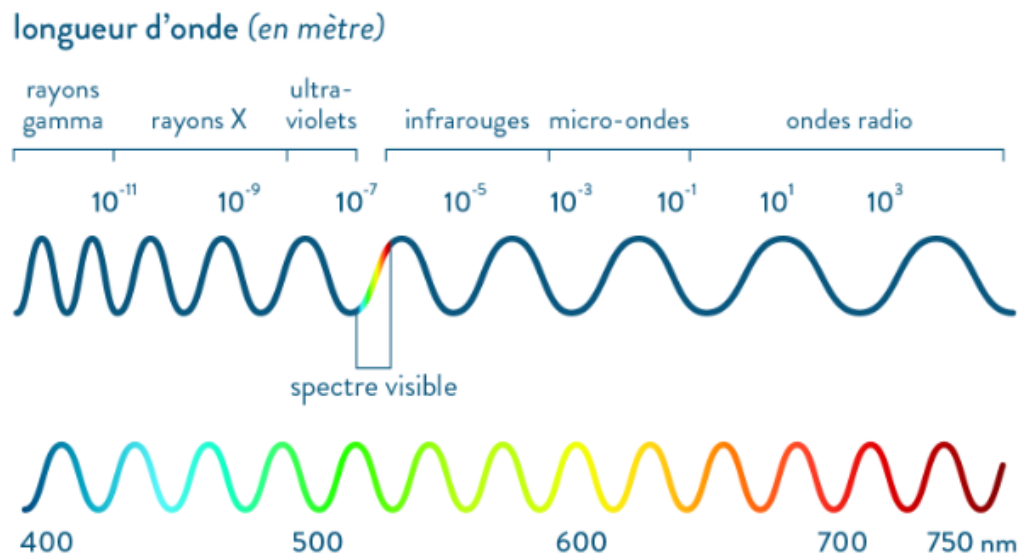


Figure III-13le spectre électromagnétique[6]

### III.3.2 Etude de l'absorption de Glucose

➤ Le spectre d'absorption :

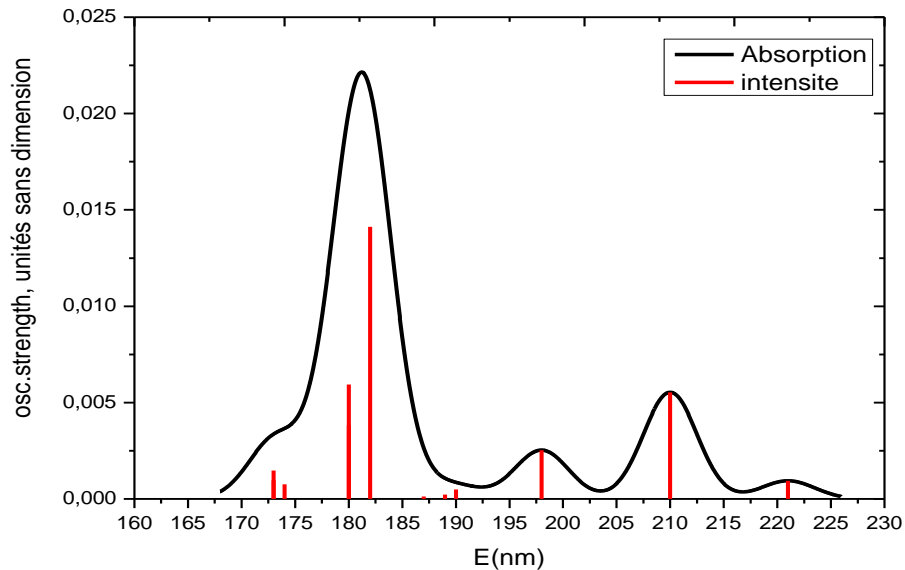


Figure III-14spectre d'absorption de Glucose

La molécule de glucose est absorbante dans le domaine **UV (168 jusqu'à 225nm)** et elle est transparente dans les domaines inférieurs à **168** et supérieur à **225**.

- L'absorption (168 jusqu'à 190) est le domaine **UV Vacuum**.
- L'absorption (190 jusqu'à 225 nm) est le domaine **UV Deep**.

Les pics plus intenses :

- Le pic à **180nm**. (I =0,005944)
- Le pic à **182nm** (I =0,014124)
- Le pic à **210nm** (I =0,005536)

### III.3.3 Etude de l'absorption de Propane

#### ➤ Le spectre d'absorption

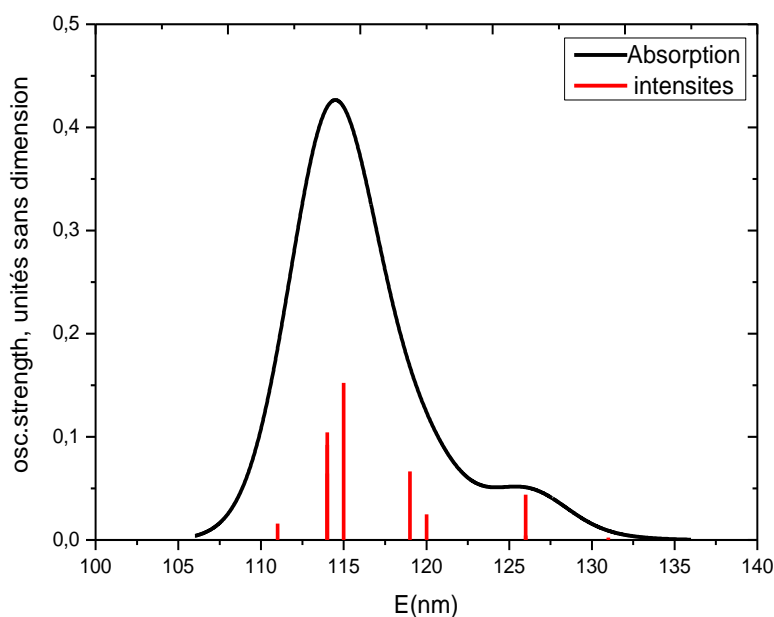


Figure III-15 spectre d'absorption de Propane

La molécule de  $C_3H_8$  est absorbante dans le domaine **UV (106 jusqu'à 136nm)** et elle est transparente dans les domaines inférieurs à **106** et supérieur à **136**.

- L'absorption (**106 jusqu'à 136**) est le domaine **UV Vacuum**.

Les pics plus intenses :

- Le pic à **115nm**. (I =0,152392)
- Le pic à **114nm** (I =0,104361)

### III.3.4 Etude d'absorption de Lactose

#### ➤ Le spectre d'absorption

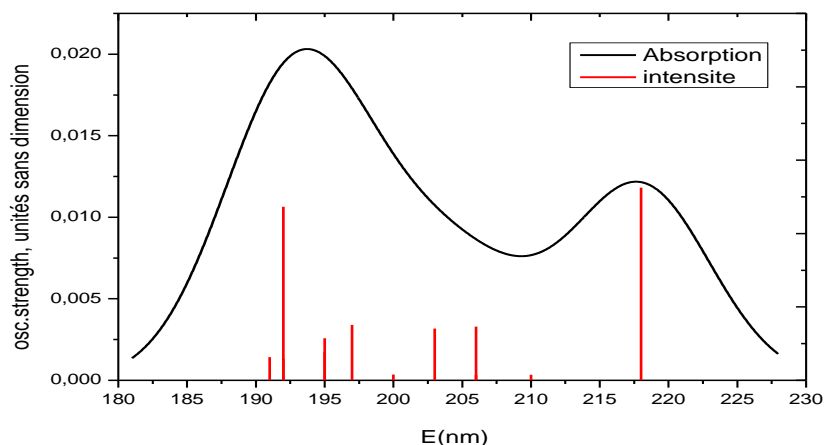


Figure III-16 spectre d'absorption de Lactose

La molécule de lactose est absorbante dans le domaine UV (180 jusqu'à 228 nm) et elle est transparente dans le domaine inférieur à 180 nm et supérieur à 228 nm.

- L'absorption (180 jusqu'à 190) est le domaine UV Vacuum.
- L'absorption (190 jusqu'à 228 nm) est le domaine UV Deep.

Les pics plus intenses :

- Le pic à 192 nm. (I = 0,011818)
- Le pic à 218 nm (I = 0,011818)

➤ Les résultats

Tableau III-2 discussion des résultats optiques

Molécule	Glucose	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Lactose
<b>Absorption</b>	<b>168 jusqu'à 225 nm</b>	<b>106 jusqu'à 136 nm</b>	<b>180 jusqu'à 228 nm</b>
<b>Domaine d'absorbance</b>	UV : UV Vacuum (168 jusqu'à 190) UV Deep (190 jusqu'à 225)	UV : UV Vacuum (106 jusqu'à 136 nm)	UV : UV Vacuum (180 jusqu'à 190) UV Deep (190 jusqu'à 228 nm)
<b>Le pic plus intense</b>	Le pic à <b>182 nm</b> ( I = 0,014124)	Le pic à <b>115 nm.</b> ( I = 0,152392)	Le pic à <b>218 nm</b> ( I = 0,011818)

**III.4. Conclusion :**

Nous avons ici exploré la structure électronique et les propriétés optiques de quelques molécules connues. Nous avons ainsi examiné en détail les étapes impliquées dans la détermination leurs densités d'états électroniques, de leurs densités électroniques en 2 et 3D, de leurs orbitales HOMO, LUMO, de leurs énergies du gap  $E_{\text{gap}}$ , de leurs bandes d'absorbance et de transparence. En comprenant ces concepts fondamentaux, nous avons acquis des informations sur la structure électronique globale de ces molécules. Notre approche basée sur les concepts fondamentaux de la mécanique quantique nous a permis d'appréhender les principes théoriques sous-jacents à la chimie et d'approfondir notre compréhension des processus atomiques qui déterminent les propriétés macroscopiques de la matière.

**III.5. Références**

- [1] “Chimie du solide.” [https://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/propri\\_semiconducteurs\\_1.htm](https://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/propri_semiconducteurs_1.htm) (accessed Jun. 11, 2023).
- [2] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*. Dover Publications, 1989.
- [3] J. S. Griffith and L. E. Orgel, “Ligand-field theory,” *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol. 11, no. 4, pp. 381–393, Jan. 1957, doi: 10.1039/QR9571100381.
- [4] “Illustrated Glossary of Organic Chemistry - HOMO-LUMO gap.” [http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/H/homo\\_lumo\\_gap.html](http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/H/homo_lumo_gap.html) (accessed Jun. 12, 2023).
- [5] M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, and J. Leszczynski, Eds., *Non-Linear Optical Properties of Matter: From Molecules to Condensed Phases*, vol. 1. in *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, vol. 1. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. doi: 10.1007/1-4020-4850-5.
- [6] “Ondes et spectre électromagnétiques : cours 1re - Physique-chimie.” <https://www.schoolmouv.fr/cours/ondes-et-spectres-electromagnetiques/fiche-de-cours> (accessed Jun. 12, 2023).

# **Chapitre III : calculs par CASTEP**

**Partie 01 : L'étude de  
convergence, l'optimisation et Les  
propriétés structurales et  
élastiques**

## **I.1. Introduction**

L'élasticité d'un support est sa capacité à reprendre sa forme d'origine après la suppression de la contrainte appliquée. Cela permet de relier la déformation à la contrainte appliquée. Ces déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles à la force appliquée. Le constant élastique est obtenu à partir du facteur de proportionnalité. Ce sera l'objectif principal de ce TP.

## **I.2. Le code CASTEP**

CASTEP est un code de modélisation de matériaux complet basé sur des descriptions mécaniques quantiques d'électrons et de noyaux. Il utilise une méthode robuste d'ensembles de bases d'ondes planes et de pseudo potentiels [1].

### **Logiciels utilisés**

- Le module CASTEP de la suite Materials studio
- Le logiciel Origin Pro 8.1.

## **I.3. Les semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs sont des composés solides qui conduisent l'électricité dans certaines conditions mais pas dans d'autres. Ils constituent donc un excellent moyen de contrôler le flux d'électricité. En effet, ses propriétés électriques en font à la fois un conducteur (comme un métal) et un isolant. Il est rendu conducteur par chauffage, éclairage (principe des panneaux photovoltaïques) ou en soumettant le matériau à une tension. Cette propriété hybride est à la base de toute l'informatique moderne et alimente tous nos appareils informatiques, y compris les objets connectés [2].

## **I.4. Objectifs de TP**

- Étude de la convergence de l'énergie totale en fonction de la taille de la base des ondes planes.
- Étude de convergence de l'énergie totale en fonction de la finesse de l'échantillonnage de l'espace réciproque.
- Optimisation de la géométrie d'un système cristallin (optimisation des paramètres de maille et les positions atomiques).
- Détermination des constantes élastiques et étude des propriétés mécaniques (module de Young, le coefficient de poisson, le module de rigidité...etc).

**I.5. Le matériaux AIAs**

D'abord on choisit le semi-conducteur AIAs par les étapes suivantes :

File → import → structures → semi-conducteurs → AIAs

**I.6. L'étude de convergence cinétique de coupure  $E_{cut}$  :**

La première étape consiste à optimiser la taille de la base des ondes planes utilisée par CASTEP pour représenter les orbitales solutions des équations monoélectroniques de Kohn et Sham. Ceci revient à déterminer l'énergie cinétique de coupure  $E_{cut}$  de cet base en fonction de la convergence de l'énergie totale du système.

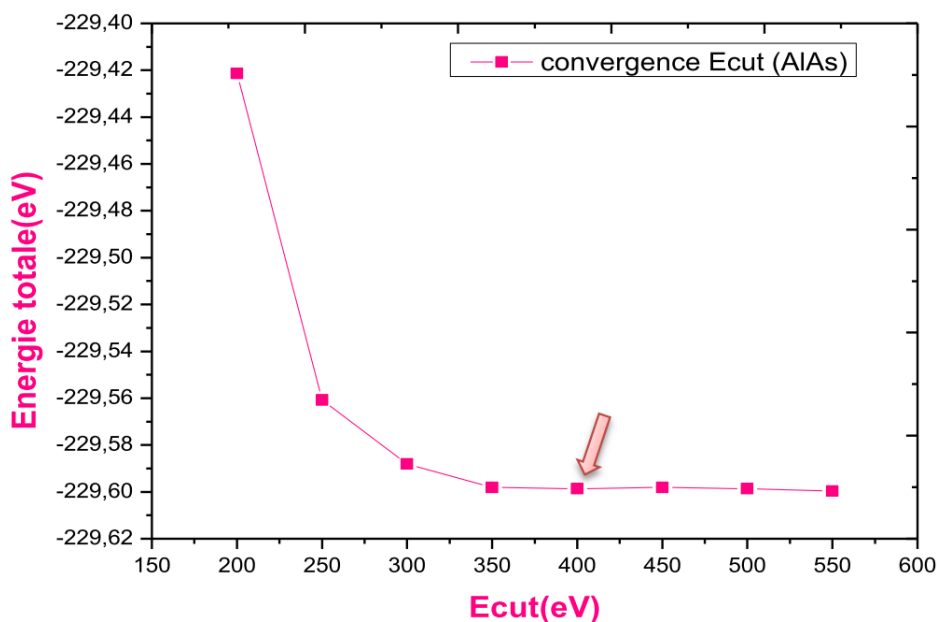


Figure IVI-1 Diagramme d'énergie totale en fonction d'Ecut

Commentaire :

D'après le graphique obtenu, on remarque qu'à partir de  $E_{cut} = 400 \text{ eV}$  →  $E_{tot}$  est **constante**, c'est-à-dire on a réussi à limiter le nombre des ondes planes dans la base ou est définie la fonction d'onde.

➤ **La convergence dans l'intervalle de 400 eV.**

**I.7. L'étude de convergence de l'échantillonnage des points  $N_{kpt}$**

De la même manière on procède à l'optimisation de la finesse de l'échantillonnage de l'espace réciproque. Ceci revient à déterminer le plus petit nombre de point K nécessaire pour une représentation adéquate et convenable de la première zone de Brillouin du système

considéré. En représente ainsi les variations de l'énergie totale en fonction du nombre des point k pour déterminer la condition de convergence avec  $E_{cut} = 400 \text{ eV}$ .

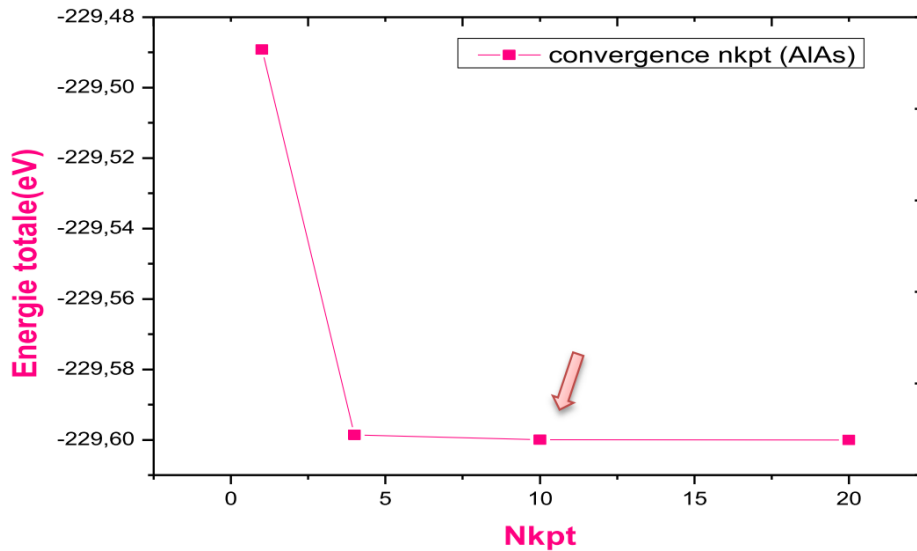


Figure IVI-2 Diagramme d'énergie totale en fonction de Nkpt

Commentaire :

D'après le graphique ci-dessus, on remarque qu'à partir de **10 points** —> Etot est constante, sachant ces 10 point correspondent à une grille d'échantillonnage de six divisions dans les trois directions de l'espace réciproque.

## I.8. L'optimisation structurale

### a. Les paramètres expérimentaux

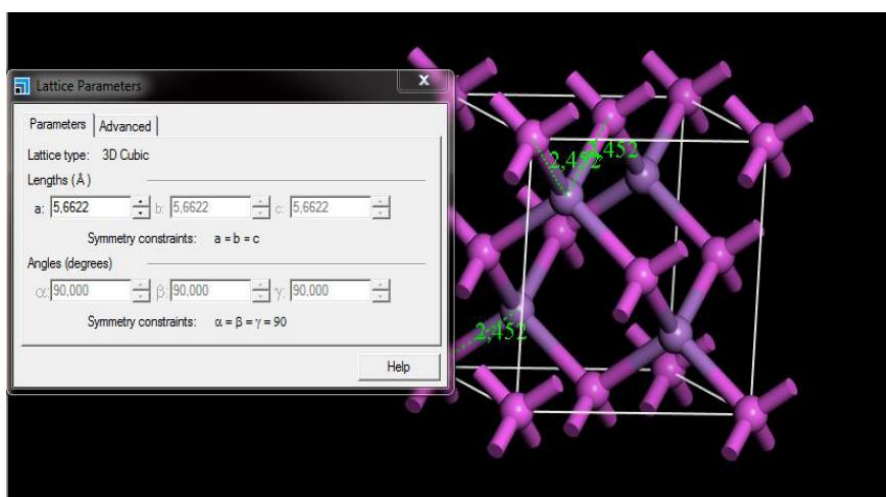


Figure IVI-3 les paramètres expérimentaux.

- ✓ Nos calculs montrent que les paramètres de maille à l'équilibre du semi-conducteur ALAS sont :

# Partie 01 L'étude de convergence, l'optimisation et Les propriétés structurales et élastiques

- ✓  $a = b = c = 5.6622 \text{ \AA}$
- ✓  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

## b. Les paramètres théoriques (après l'optimisation)

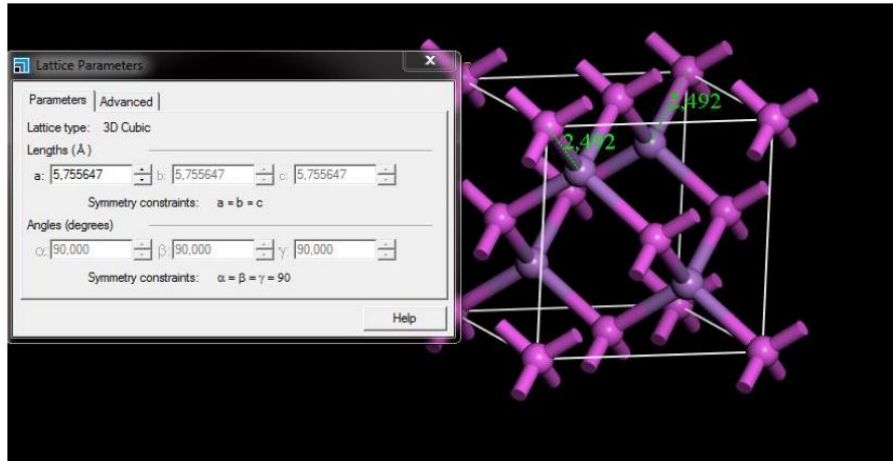


Figure IVI-4 les paramètres théoriques.

## Discussion

Tableau IVI-1 Comparaison les paramètres de maille expérimentale et théorique et calculé

Longueur $A^\circ$	Calcul	Expérimental	Théorique
A	5,6605	5,6622	5,755647
V	181,3695536	181,5330132	190,6700371
R		2,452	2,492

La comparaison des valeurs théoriques obtenues ici par le code de calcul CASTEP avec leurs homologues expérimentales, suggère que le code est capable de fournir des résultats fiables et cohérents.

## I.9. Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques

### a. Le module d'élasticité :

Après l'étude de convergence et l'optimisation de la structure ALAS, on va en déterminer Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques et les propriétés électroniques et optiques.

```

=====
Elastic Stiffness Constants cij (GPa)
=====
101.60995  46.43275  46.43275  0.00000  0.00000  0.00000
46.43275  101.60995  46.43275  0.00000  0.00000  0.00000
46.43275  46.43275  101.60995  0.00000  0.00000  0.00000
0.00000   0.00000   0.00000  53.41990  0.00000  0.00000
0.00000   0.00000   0.00000  0.00000  53.41990  0.00000
0.00000   0.00000   0.00000  0.00000  0.00000  53.41990
=====

Elastic Compliance constants sij (1/GPa)
=====
0.0137963 -0.0043271 -0.0043271  0.0000000  0.0000000  0.0000000
-0.0043271  0.0137963 -0.0043271  0.0000000  0.0000000  0.0000000
-0.0043271 -0.0043271  0.0137963  0.0000000  0.0000000  0.0000000
0.0000000  0.0000000  0.0000000  0.0187196  0.0000000  0.0000000
0.0000000  0.0000000  0.0000000  0.0000000  0.0187196  0.0000000
0.0000000  0.0000000  0.0000000  0.0000000  0.0000000  0.0187196
=====

Elastic constants for polycrystalline material (GPa)
=====
Bulk modulus          :      Voigt      Reuss      Hill
Shear modulus (Lame Mu) :      64.82515  64.82515  64.82515
Lame lambda          :      43.08738  38.86437  40.97587
Young modulus        :      36.10023  38.91557  37.50790
Poisson ratio        :      105.81753  97.17371  101.53438
                    :      0.22794   0.25016   0.23895
universal anisotropy index:      0.54330

Axis  Young Modulus      Poisson Ratios
      (GPa)
x      72.48321      Exy=  0.3136  Exz=  0.3136
y      72.48321      Eyx=  0.3136  Eyz=  0.3136
z      72.48321      Ezx=  0.3136  Ezy=  0.3136

```

Figure IVI-5 rapport des propriétés mécaniques généré par CASTEP

➤ **A l'aide de la matrice dessus, on obtient :**

**Borne de voigt :**  $B_V = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} = 64.85 \text{ GPa}$

**Borne de Reuss :**  $B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(2S_{13} + S_{12})} = 64.842 \text{ GPa}$

**Borne de Hill :**  $B_H = \frac{B_V + B_R}{2} = 64.837 \text{ GPa}$

Pour plus d'informations sur la démarche adoptée ici, le lecteur peut se référer à la vidéo 4 du CD fournie en Annex.

### I.10. Conclusion

Dans cette section, nous avons utilisé CASTEP pour étudier la convergence des calculs de l'énergie totale en fonction de la taille de la base des ondes planes et de la finesse de l'échantillonnage de l'espace réciproque du semiconducteur AlA. Nous avons aussi vu comment réaliser l'optimisation structurale et calculer les constantes élastiques et les propriétés mécaniques. Cette approche nous a permis d'appréhender les principes théoriques sous-jacents à la physique et d'approfondir notre compréhension des propriétés structurales et mécaniques de ce semiconducteur.

### **I.11. Références**

- [1] "CASTEP/About CASTEP." <http://www.castep.org/CASTEP/CASTEP> (accessed Jun. 12, 2023).
- [2] "Semi-conducteur : définition, usages et raisons de la pénurie de ce matériau," Nov. 02, 2021. <https://www.journaldunet.fr/web-tech/dictionnaire-de-l-iot/1440700-semi-conducteur-definition-usages-et-raisons-de-la-penurie-de-ce-materiau/> (accessed Jun. 16, 2023).

# **Partie 02 : Les Propriétés Électronique et Optique des semi- conducteurs**

**II.1. Introduction**

Les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs font référence aux caractéristiques liées au comportement des électrons et à l'interaction avec la lumière dans ces matériaux.

**II.2. Rappel sur les molécules simulées dans le TP :**

➤ Semi-conducteur Nitrure de Bore BN

**II.3. Les objectifs du TP :**

1. La densité d'états électronique totale DOS et partiel PDOS.
2. La densité électronique en 2D et 3D.
3. L'analyse de population de Millikan, Type de liaison
4. la structure de bande électronique des familles V et III-V.
5. Optique : la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'absorption et la réflectivité ...etc.

**II.4. Logiciels utilisés**

- Materials studio et OriginPro 8.1
  - Utiliser le code CASTEP
- « Nous suivons les mêmes étapes dans le chapitre précédentes avec BN »  
**On trouve :**

➤ **La densité d'états électronique totale DOS et partielle PDOS :**

En physique du solide et physique de la matière condensée, la densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés, et possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

- Distribution des électrons aux niveaux d'énergie
- Déterminer les orbitales de liaisons exactes
- Déterminer les orbitales MBV et MBC

**II.5. La densité d'états électronique totale DOS et partiel PDOS :**

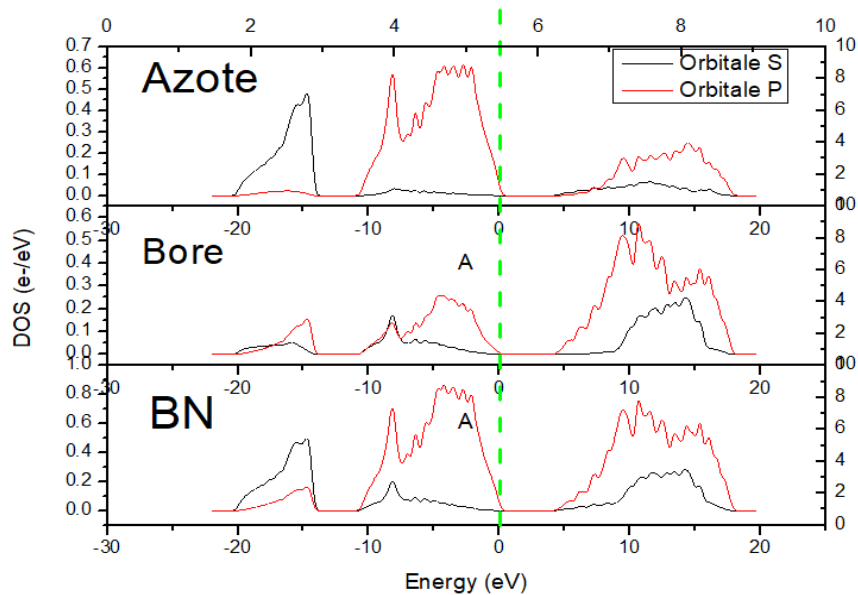


Figure VII.1 La densité d'états électronique totale

❖ L'interprétation des graphes :

**-Pour l'atome d'azote :**

On remarque que  $[-10 \text{ à } 0] \text{ eV}$  et de  $[5 \text{ à } 20]$  les pics de **S-Z** sont des pics mineurs alors les (é) de cette orbital ne font pas des liaisons .

Dans l'intervalle  $[-20 \text{ à } -15] \text{ eV}$  le pic est horizontal **S-Z** → les (é) de cette orbitale font des liaisons.

Dans l'intervalle  $[-10 \text{ à } 0] \text{ eV}$  et  $[5 \text{ à } 20] \text{ eV}$  les pics sont horizontaux **P-Z** → les (é) de cette orbitale font des liaisons.

**- Pour l'atome de bore :**

Dans l'intervalle  $[-10 \text{ à } 0] \text{ eV}$  et  $[10 \text{ à } 15] \text{ eV}$  les pics sont horizontaux **S-B** → les (é) de cette orbitale font des liaisons.

Dans l'intervalle  $[-20 \text{ à } -15] \text{ eV}$  et  $[-10 \text{ à } 0] \text{ eV}$  et  $[5 \text{ à } 20] \text{ eV}$  les pics sont horizontaux **P-B** → les (é) de cette orbitale font des liaisons.

Les (é) responsable de la liaison dans la structure BN sont les (é) de de l'orbital **S-Z** et **S-B** les (é) de l'orbital **P-Z** et **P-B**.

## II.6. La densité électronique en 2D et 3D:

En 2D :

## Partie 02

# Les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs

- Probabilité d'existence des électrons de 0 à 100%.
- IL y a un chevauchement électronique entre les atomes.

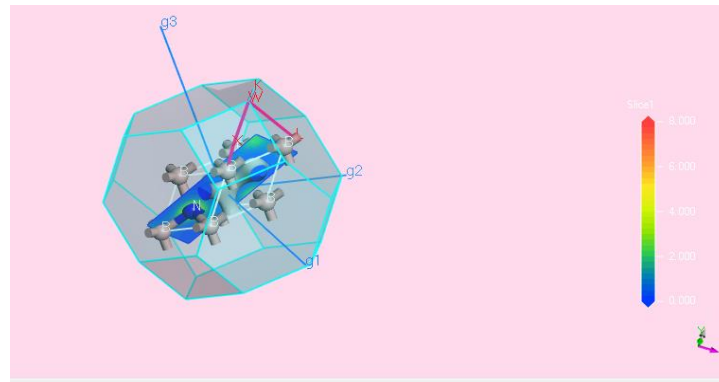


Figure VII .2. La densité électronique en 2D de BN

### Discussion

On remarque il y a un chevauchement électronique entre les atomes de N plus que les atomes de Z, Probabilité d'existence des électrons entre N est 100 % .

En 3D :

- Même couleur entre les atomes, alors il y a des liaisons.

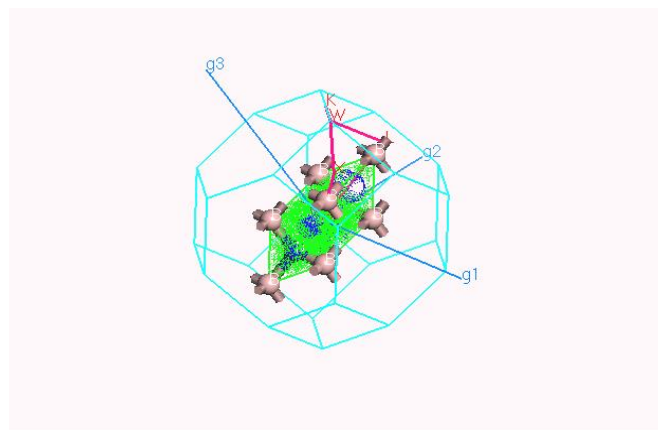


Figure VII .3. La densité électronique en 3D de BN

### Discussion

On remarque une seule couleur entre les atomes (verte) → existence de liaison

**II.7. La structure de bande électronique du BN (famille III-V):**

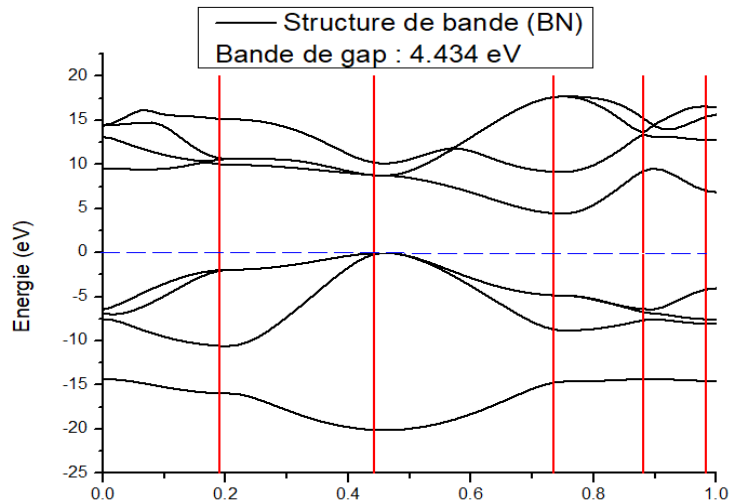


Figure VII .4 structure de bande électronique du BN

**Discussion**

On remarque que MBV du point (0.4) et le MBC en différent point (0.8), alors le gap est indirect.

L'énergie de gap vaut :  $E_{gap} = E(MBC) - E(MBV)$

$E_{gap} = 4.434 \text{ eV} \longrightarrow$  la structure BN est un semi-conducteur.

**II.8. Les propriétés optiques :**

Les transitions inter band des électrons quasi-libre entre la BC et la BV produisent la fonction diélectrique dans le cas d'un diélectrique, homogène et non magnétique, on a

l'équation :  $\mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{X} \mathbf{E}$ .

- La fonction diélectrique :

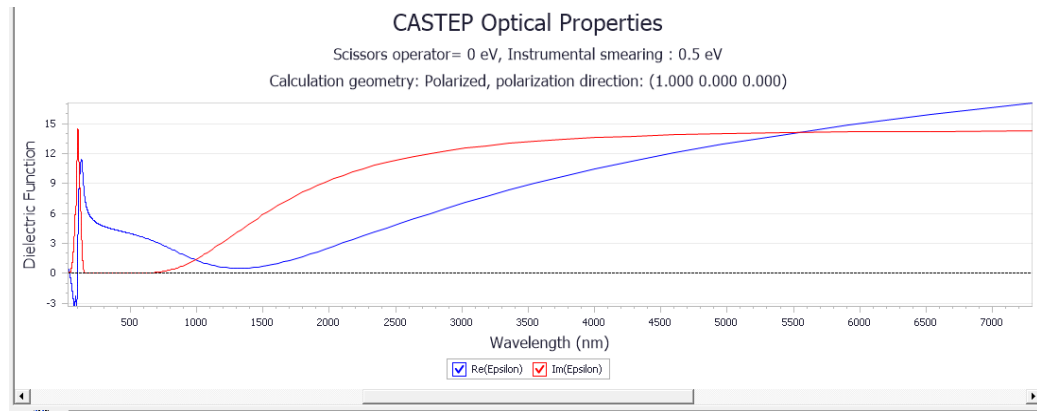


Figure VII.5 :\_La fonction diélectrique de BN

Commentaire :

On remarque que le premier pic dans la partie imaginaire donne  $E_{gap} = 4.434$  eV et chaque pic dans la partie imaginaire donne une transition électronique de BV à BC.

➤ L'indice de réfraction :

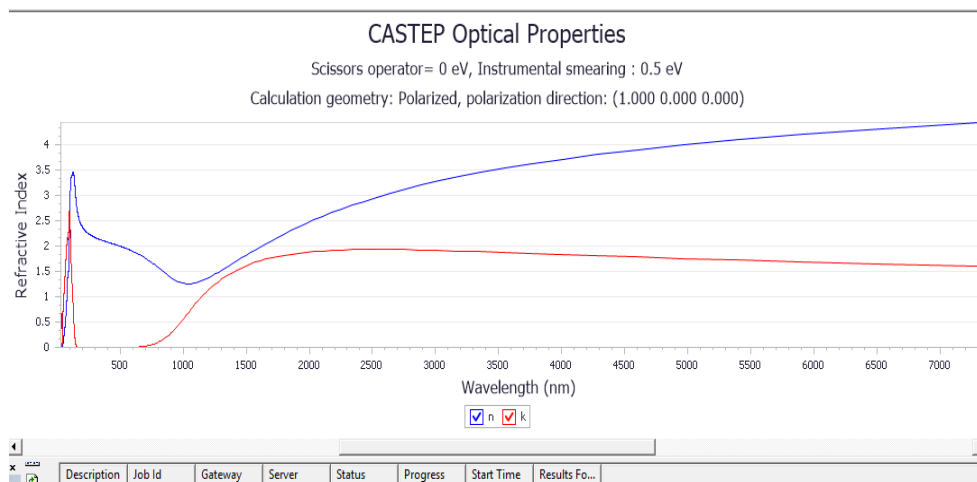


Figure VII .6. L'indice de réfraction\_

Commentaire :

On remarque que l'indice de réfraction donne les valeurs de n et K.

➤ La réflectivité :

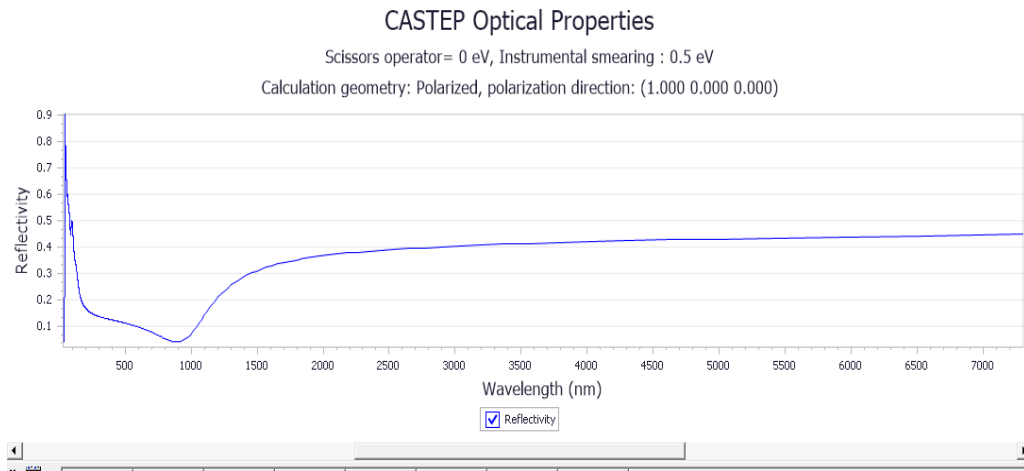


Figure VII .7. \_La réflectivité

#### Commentaire :

En remarque que le BN est absorbant dans le domaine : **Extrême UV : [0 – 120 nm]**

Pour plus d'information le lecteur est invité à se référer à la vidéo 5 du CD en Annex.

#### **II.9. Conclusion :**

Moyennant le code CASTEP nous avons calculer les propriétés électroniques et optiques du nitrure de Bohr. Nous avons également explorer les propriétés électroniques de ce semiconducteur. Ainsi nous avons pu déterminer sa densité d'états électronique totale DOS et partiel PDOS, sa densité électronique en 2D et 3D. L'analyse de population de Millikan, nous a permet d'avoir une idée sur la nature des liaisons dans ce système. Sa structure électronique et ces propriétés optiques ont été également examinées en détail. Notre approche nous a permis d'apporter un éclairage simple sur les propriétés de l'état fondamentale de ce semiconducteur.

# Conclusion Générale

---

## Conclusion générale

En conclusion, la modélisation moléculaire et la simulation des matériaux sont des approches indispensables pour étudier en détail les propriétés physiques et chimiques des composés moléculaires et des matériaux à l'échelle atomique. Elle repose sur l'utilisation de méthodes théoriques et de simulations informatiques pour étudier le comportement des molécules et des matériaux à l'échelle atomique.

Lorsqu'il s'agit de calculer l'énergie de combustion des hydrocarbures, des carbohydrates et des hydroxyphényles, la modélisation moléculaire peut fournir des informations précieuses. En utilisant des méthodes telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est possible de déterminer les énergies de liaison, les enthalpies de formation et les enthalpies de combustion de ces composés. Ces données sont essentielles pour comprendre les réactions de combustion et prédire les propriétés énergétiques des composés. Dans ce travail pédagogique nous avons exploré la structure d'une molécule simple de deux atomes et nous avons calculé, à l'aide de deux méthodes, la distance interatomique qui sépare ses atomes dans son équilibre et son énergie de liaison. Nous examinons également en détail les étapes impliquées dans la structure moléculaire, en nous concentrant sur les liaisons atomiques. En comprenant ces concepts de base, cela nous permettra d'acquérir une compréhension plus approfondie des processus moléculaires.

En ce qui concerne les propriétés électroniques et optiques des hydrocarbures, des carbohydrates et des hydroxyphényles, la modélisation moléculaire peut prédire certaines propriétés qui sont bien plus faciles à appréhender du point de vue théorique qu'expérimental telles que les niveaux d'énergie électroniques, les spectres d'absorption et d'émission, les transitions électroniques et les propriétés d'absorption de la lumière. Ces informations sont utiles pour comprendre les propriétés optiques de ces composés, telles que leur couleur et leur capacité à absorber ou à émettre de la lumière dans certaines plages de longueurs d'onde. Dans le cadre de nos travaux, nous avons exploré la structure d'une molécule et calculé l'enthalpie de la réaction conduisant à sa formation. Nous avons examiné en détail les étapes impliquées dans la structure moléculaire, en nous concentrant sur les liaisons atomiques et les interactions entre atomes. En comprenant ces concepts de base, on peut aborder le calcul de l'enthalpie, qui mesure la quantité de chaleur échangée lors de la formation d'une molécule. Cette approche nous permet de comprendre les principes théoriques de base de la chimie et d'acquérir une compréhension plus approfondie des processus moléculaires.

---

La structure électronique et les propriétés optiques de plusieurs molécules bien connues ont été étudiées ici. Les étapes suivies pour déterminer la densité électronique des états, la densité électronique 2D et 3D, les orbitales HOMO et LUMO, l'énergie d'écart  $E_{\text{gap}}$ , l'absorbance et les bandes de transparence des molécules ont été examinées en détail. La compréhension de ces concepts de base a permis d'obtenir des informations sur la structure électronique globale de ces molécules. Notre approche, basée sur les concepts fondamentaux de la mécanique quantique, nous a permis d'appréhender les principes théoriques qui sous-tendent la chimie et de mieux comprendre les processus atomiques qui déterminent les propriétés macroscopiques de la matière.

En ce qui concerne les propriétés structurales et mécaniques des semi-conducteurs, la modélisation moléculaire dans le cadre de la DFT peut être utilisée pour étudier leur arrangement atomique, leur structure cristalline, leurs propriétés mécaniques telles que la résistance à la déformation et à la rupture, ainsi que leurs propriétés de transport électronique. Ces informations sont cruciales pour la conception et le développement de dispositifs électroniques basés sur les semi-conducteurs, tels que les transistors et les diodes. Dans cette section, nous avons utilisé CASTEP pour étudier la convergence des calculs d'énergie totale pour les semi-conducteurs AIs en fonction de la taille de base des ondes planes et de la précision de l'échantillonnage de l'espace réciproque. Nous avons également examiné comment effectuer des optimisations structurelles et calculer les constantes élastiques et les propriétés mécaniques. Cette approche nous a permis d'appréhender les principes théoriques sous-jacents à la physique et de mieux comprendre les propriétés structurelles et mécaniques de ce semi-conducteur.

Les propriétés électroniques et optiques des nitrures de Bohr ont été calculées à l'aide du code CASTEP. Les propriétés électroniques de ce semi-conducteur ont également été étudiées. Les densités électroniques DOS totales et PDOS partielles, ainsi que les densités électroniques 2D et 3D, ont pu être déterminées. L'analyse de la population de Millikan a fourni des informations sur la nature du couplage dans ce système. Sa structure électronique et ses propriétés optiques ont également été étudiées en détail. Notre approche nous a permis de jeter une lumière simple sur les propriétés fondamentales de l'état de ce semi-conducteur.

---

---

## المخلص

الهدف من هذا العمل التعليمي هو كيفية استخدام النمذجة لحساب الخصائص البصرية والإلكترونية للجزيئات ثنائية الذرة وجزيئات النوع  $C_xH_yO_z$  و  $C_xH_y$  عن طريق التحسين والمحاكاة لحساب الخصائص الميكانيكية والإلكترونية لشبه الموصلة. باستخدام CASTEP و DMOL3 في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) ، هذا العمل لمساعدة الطلاب المبتدئين الذين يستخدمون النمذجة و المحاكاة بواسطة CASTEP و DMOL3 في بحوثهم.

عملنا ليس كاملاً أو مثاليًا، لكنه يعطي صورة توضيحية وميسرة أكثر لاستعمال عينة من مثل هكذا برامج.

## Abstract

The objective of this educational work is to show how to use modeling to calculate the ground state properties of diatomic molecules,  $C_xH_y$ ,  $C_xH_yO_z$  like molecules and some common semiconductors by optimization. Our simulations are aimed to calculate the their structural, mechanical and opto-electronic properties. The calculations were carried out using CASTEP and DMOL3 within the framework of the density functional theory (DFT). This work is partly devoted to assist beginners who wish to use simulation by CASTEP and DMOL3 in research.

Our work is not complete or perfect, but it gives an illustrative and facilitating image.

## Résumé

L'objectif de ce travail pédagogique est d'utiliser la modélisation pour calculer les propriétés optiques, électroniques des molécules biatomiques et les molécules de type ( $C_xH_y$  et  $C_xH_yO_z$ ) ainsi que quelque semiconducteurs communs. Les calculs ont été réalisés en utilisant les codes CASTEP et DMOL3 dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Ce travail vise également à der les étudiants débutants qui utilisent la simulation par CASTEP et DMOL3 dans le domaine de recherche.

N'est complet, n'est parfait, ce travail donne seulement une image illustrative pour faciliter la tâche aux débutants.