

Projet PHYNUM

Décembre 2003

- **Responsable scientifique : Alain Pasturel**, LPM2C, UMR CNRS 5493, Université Joseph Fourier, Maison des magistères BP 166 CNRS, 38402 Grenoble-Cedex09.
pasturel@grenoble.cnrs.fr ; 04 76 76 88 79 85
- **Responsable technique : Françoise Berthoud**, LPM2C, UMR CNRS 5493, Université Joseph Fourier, Maison des magistères BP 166 CNRS, 38402 Grenoble-Cedex09.
berthoud@grenoble.cnrs.fr ; 04 76 76 88 74 95

1. INTRODUCTION : RAPPEL DE LA PROBLEMATIQUE ET DES OBJECTIFS SCIENTIFIQUES

L'année 2003 a vu la première année de fonctionnement du pôle modélisation en physique. Rappelons que ce pôle a pour but de faciliter le partage d'expérience à la fois sur le plan scientifique et sur un plan technique sur les grands thèmes de la physique numérique (Monte Carlo, Dynamique Moléculaire, Calculs ab initio, ...). Soulignons à ce titre que les départements Chimie et Physique du CNRS sont très favorables au développement à Grenoble des approches numériques en sciences des matériaux.

Les thématiques de recherche s'organisent autour de deux axes principaux :

1/ Structure électronique et dynamique moléculaire ab initio :

L'approche méthodologique se situe à trois niveaux :

- Des programmes "standard" académiques mais performants de type pseudopotentiels ou muffin tin sont utilisés et optimisés sur machine vectorielles et parallèles. Cette approche pragmatique permet à la fois de démarrer des applications dès le début du projet et d'avoir un outil de comparaison pour la précision des résultats et les performances CPU des codes d'ordre N. La parallélisation de ces codes nous permet également de mettre en oeuvre des simulations de dynamique moléculaire ab initio très performantes.
- Un programme d'ordre N est opérationnel. Actuellement un effort est fait sur l'implémentation de la fonction de réponse électronique devant nous conduire à de nombreuses applications: calculs des excitations électroniques par une approche de quasiparticules, spectroscopies électroniques et vibrationnelles.
- Le traitement théorique des effets de corrélation par des approches de type modèle de Hubbard, champ moyen dynamique et la mise en oeuvre de ces méthodes dans les calculs ab initio.

2/ Simulations classiques de type Monte carlo et Dynamique Moléculaire :

Un autre but de ce pôle de modélisation est de favoriser les échanges autour des simulations classiques de type Monte Carlo ou dynamique moléculaire. Ces méthodes permettent entre autres d'étudier l'évolution d'un système dans le temps et notamment d'aborder la dynamique réactionnelle, l'auto-organisation de nanostructures et les phénomènes de croissance. A titre d'exemple, des interactions élastiques à longue portée peuvent être introduites dans une approche de type Dynamique Moléculaire afin d'étudier l'effet des contraintes sur les lois d'échelle de la nucléation. A terme l'ambition est de prédire la façon dont s'organisent les atomes et d'optimiser la croissance de fils ou boîtes quantiques. Les transitions de phases sont aussi traitées par ces approches: cela concerne à la

fois l'étude de mises en ordre d'espèces chimiques sur réseau prédéfini comme l'étude des transitions sous haute pression. On va aussi retrouver une approche de type Monte Carlo dans la résolution de la propagation des ondes sismiques, cette approche fournissant une solution exacte de l'équation du transfert radiatif dynamique qui tient compte de la géométrie de la croûte, la taille des inhomogénéités et la polarisation des ondes élastiques.

Pour ces deux axes de recherche, les besoins en matériel informatique pour le calcul intensif sont importants. Tous les projets scientifiques acceptés sur le pôle Phynum font aussi l'objet de demandes d'heures de calcul auprès des centres nationaux, programme thématique 9. L'expertise au niveau national permet de renforcer la qualité des projets locaux et d'éviter toute tentative de clientélisme.

D'autre part, le développement de telles méthodes nécessite des collaborations nationale et internationale importantes. Tous les groupes de recherche associés au pôle Phynum ont une ou plusieurs collaborations. Citons les principales :

- Réseaux européens SIMU et Psi-K (WG15 et WG7) pour le développement des méthodes.
- Actions internationales financées par le MAE : Amadeus, Sakura, Polonium
- 2 Projets régions qui permettent des échanges d'expertise et l'obtention de bourses de thèse et de post-doc.

2. ASPECTS MATERIELS ET FINANCIERS, TECHNIQUES ET DIDACTIQUES

Le déploiement de matériel est prévu selon deux tranches. La première tranche d'un montant de 170k€ a été réalisée fin 2002. La seconde tranche de 38 k€ est prévue en 2004, en couplage avec une opération biomage.

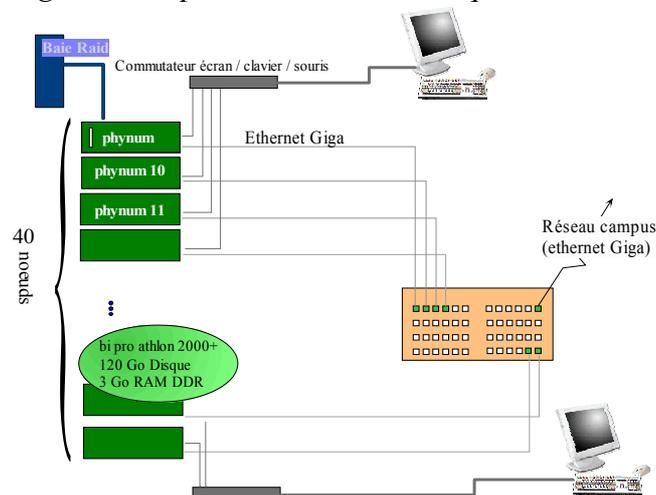
2.1 Solution mise en place et financement :

Nous avons opté en 2002 pour une solution de type cluster de PCs (40 bipro AMP 2000+), dotés chacun de 3 Go de mémoire soit un total de 120 Go de RAM.

Les données sont stockées sur une baie raid d'une capacité de 1 tera-octets visible de tous les nœuds de calcul ; un espace de stockage de 80 Go est disponible sur chaque nœud pour les fichiers intermédiaires.

Nous avons opté pour un réseau de communication entre les nœuds de type Ethernet Gigabit parce que cette solution était compatible avec des performances excellentes sur nos codes pour un coût raisonnable.

Figure 1 : Représentation schématique du cluster Phynum :



Nous avons choisi comme système d'exploitation, la distribution mandrake/clic, distribution pour cluster développée par MandrakeSoft en partenariat avec le laboratoire ID (IMAG). Ce choix nous a permis de développer des collaborations techniques avec le laboratoire ID et finalement de participer naturellement au projet CIGRI.

Dans la pratique et avec le recul, le choix de cette solution tant matériel que logiciel s'est révélé être optimal : le cluster tourne depuis un peu plus d'un an, sans problèmes notables (en moyenne sur l'année, 39 nœuds sont en marche, pour une utilisation globale qui dépasse les 80%)

2.2 Hébergement à l'Observatoire :

Le cluster est hébergé à l'observatoire de Grenoble et dispose d'un accès Gigabit au réseau du campus/métronet.

L'intérêt de ce choix n'est plus à démontrer compte tenu du nombre d'heures de collaborations entre les ingénieurs des deux pôles (phynum/ssci) : mise en place de formations, préparation de cours, installation de systèmes, tests d'architectures, etc...

2.3 Formation :

En 2003, Nous avons participé à l'organisation de la formation pour les écoles doctorales et à l'université d'automne UJF : « introduction au calcul scientifique ».

2.4 Les perspectives :

Nous envisageons à court terme, en collaboration avec le projet BioIMAGE, l'achat d'un serveur de calcul (64 bits) doté d'une grande capacité de mémoire (de l'ordre d'une dizaine de GigaOctets).

L'étude préalable que nous venons de terminer (en terme de marché et de besoins utilisateur) et les différents tests que nous avons effectués nous conduisent à envisager une solution de type quadri-opperon. Cette nouvelle machine, qui sera gérée par Françoise Berthoud et utilisée conjointement par les physiciens et les biologistes sera probablement acquise en tout début d'année 2004.

3. PROJETS SCIENTIFIQUES, RESULTATS, PERSPECTIVES

3.1 Nanophysique :

Etat de Surface Dispersif : Confinement Electronique (L. Magaud) :

Participants : L. Magaud, P. Mallet, J.Y. Veillen et S. Pons (LEPES)

Collaborations : J.A. Martin-Gago (Madrid)

Les surfaces de bas indice des métaux nobles présentent un état de surface dispersif appelé état de Shockley qui forme un gaz d'électron quasi bidimensionnel. La présence de défauts : défaut ponctuel, marche, diffuse ces électrons et conduit à des interférences quantiques observables par STM. Notre projet est d'étudier les propriétés de ce gaz d'électron (interférences quantiques, effet de confinement mais aussi interaction avec adsorbat) en couplant des calculs ab initio avec de la spectroscopie tunnel.

Le confinement dans une nanostructure du gaz d'électrons renforce la modulation de la densité d'état locale. L'exemple le plus connu est le corral quantique (Don Eigler, IBM Almaden). Le nombre de maxima (lié à l'ordre n du mode) dépend de la tension STM d'observation donc de l'énergie des états électroniques sondés.

En effet, dans un modèle simple de gaz d'électrons libres, l'énergie de l'état de surface confiné (réflecteur parfait) s'écrit comme :

$$E = E_{2D}^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \text{et} \quad k = n \frac{\pi}{L_x}$$

L_x est la taille selon x de la nanostructure, celle-ci étant considérée comme infinie selon y . E_{2D}^0 est le bas de bande et m^* la masse effective de l'état de surface. Le vecteur k est quantifié selon x à cause de la taille finie de la nanostructure. La différence d'énergie entre deux modes dépend donc de l'inverse de la taille de la nanostructure (au carré ici) dans la direction de confinement. La modélisation d'une nanostructure nécessite une maille suffisamment grande pour pouvoir accéder à plusieurs modes dans une gamme de quelques dixièmes d'eV.

Approche ab initio des propriétés électroniques et structurales de nanostructures Ni/Cu(111).

Nous avons étudié les surfaces libres Ni(111) et Cu (111), celle des systèmes constitués d'un (monoplan) ou deux (biplan α) de Ni sur Cu(111) et d'un plan de Ni recouvert d'un plan de Cu (biplan β) sur Cu(111). Nous avons de ce fait étudié l'influence de l'hybridation sp (état de surface) – d puisque le nickel à la différence des métaux nobles possède des états d au voisinage du niveau de Fermi qui peuvent s'hybrider avec la bande d'états 2D.

Pour les systèmes non magnétiques, Cu(111) et îlot β , nous obtenons un état qui disperse vers le haut. Il tombe dans le gap des états de volume projetés en surface pour une gamme assez grande de points k autour de Γ . Il est localisé sur le plan de Cu de surface. Il a un caractère Cu p_z en Γ . Il correspond pour les deux systèmes à l'état de Shockley qui donne les figures d'interférences quantiques observées en STM.

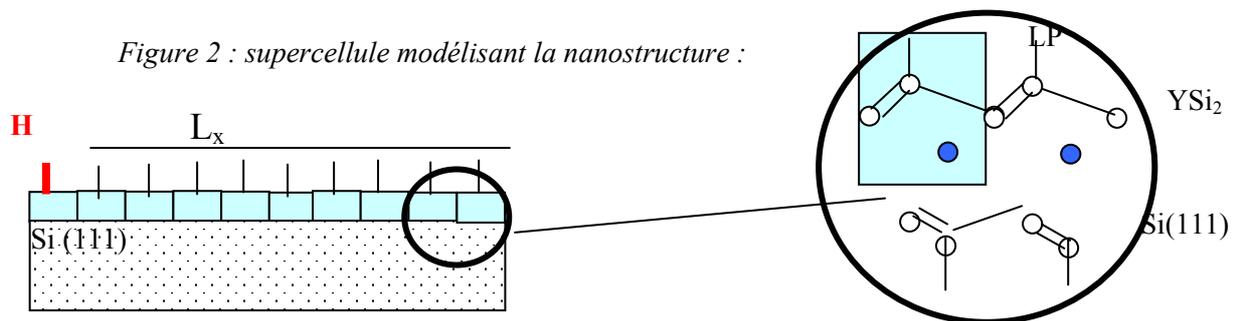
Dans les systèmes magnétiques (surface libre Ni(111), monoplan et îlot α), nous avons mis en évidence l'existence d'un état de surface dispersif polarisé en spin. Seule une des deux composantes présente un véritable caractère sp dispersif, caractéristique de l'état de Shockley. La polarisation dépend de $k_{//}$, elle est liée à la présence d'états d au niveau de Fermi pour les spins minoritaires. La proximité des bandes sp et d favorise dans ce cas une forte hybridation.

Etat de surface dispersif dans une nanostructure de YSi₂ sur Si(111). Effet du confinement électronique.

Dans le système Ni/Cu, nous avons vu que le couplage du gaz d'électrons bidimensionnel associé à l'état de surface avec les états 3d du Ni tendait à détruire cet état de surface. Dans le système YSi₂/Si(111), l'état de surface du siliciure d'yttrium tombe dans la bande interdite du silicium ce qui confère un caractère réellement 2D au métal. Dans ce cas, l'état de surface ne pourra pas se délocaliser dans le volume puisqu'une hybridation avec les états de volume n'est pas possible. Nous avons étudié la géométrie du disiliciure d'yttrium et de la surface YSi₂/Si (111). Nous avons calculé la structure électronique de la surface constituée d'un monoplan de YSi₂ sur Si(111) afin d'établir la relation de dispersion de l'état de surface et de déterminer ses caractéristiques : limite de bande, signe de la dispersion. Une étude par microscopie tunnel sur un système équivalent : ErSi₂/Si est actuellement en cours au LEPES. L'avantage de l'yttrium est qu'il n'a pas d'électrons f mais les propriétés électroniques et structurales de YSi₂ et ErSi₂ sont identiques pour ce qui nous concerne.

Nous commencerons par modéliser la nanostructure décrite dans la figure suivante. Elle est constituée de 10 à 15 cellules unité de YSi₂. Chaque atome de silicium du plan de surface a une liaison pendante. Une de ces liaisons sera saturée par un atome d'hydrogène pour créer la nanostructure. Le calcul de la densité d'état dans l'espace réel permettra d'imager les premiers modes du confinement et de les comparer aux images STM.

Figure 2 : supercellule modélisant la nanostructure :



Cette première étape permettra de déterminer la taille du système nécessaire pour voir les effets recherchés. Nous étudierons ensuite un système plus proche des îlots expérimentaux où une cellule de YSi_2 sera enlevée.

Références : J.Y. Veuillen et al. J. Phys. Cond. Matter 15, S2547 (2003)

L. Magaud et al. Phys. Rev. B soumis

J.Y. Veuillen et al. Phys. Rev. Lett. soumis

Nanomécanique (P. Peyla):

Participants : P. Peyla, O. Lebacqz, N. Jakse, A. Pasturel (LPM2C), A. Incze et C. Chatillon (LTPCM).
Collaborations : D. Caillerie (L3S) et A. Raoult (LMC).

Comprendre l'oxydation du graphite représente à la fois un intérêt académique mais aussi technologique. Le graphite est un système modèle mais on retrouve très souvent les graphènes dans des matériaux composites utilisés pour l'aéronautique ou dans les charbons actifs. Nous savons aussi que courber une feuille de graphite peut conduire théoriquement à des structures plus complexes comme les fullérènes ou les nanotubes. Cette richesse des structures carbonées est liée aux propriétés de la liaison carbone-carbone et ce projet démarré il y a deux ans maintenant a pour but d'étudier les propriétés de la liaison carbone-carbone vis à vis de la réactivité chimique et /ou vis à vis de contraintes mécaniques imposées.

Après avoir étudié la réactivité des surfaces de graphite vis-à-vis de l'oxygène atomique, le rôle de l'oxygène moléculaire vis à vis des surfaces prismatiques a été plus particulièrement analysé. L'adsorption de la molécule d'oxygène est soit dissociative, soit conduit à un état précurseur à la dissociation en fonction du site approché et de l'orientation de la molécule. La stabilité (au sens thermodynamique) des complexes formés en surface avec l'oxygène sur différents sites est aussi calculée. Nous en déduisons une échelle des énergies impliquées dans la gazéification en fonction de la surface et du site, en calculant la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial. Ces énergies, comparées aux valeurs obtenues expérimentalement par DTP (désorption à température programmée) pour des charbons actifs, situent les complexes formés sur des surfaces prismatiques comme étant parmi les plus stables. La formation d'une molécule de CO n'est donc pas une réaction spontanée (heureusement d'ailleurs !!!) et nécessite même une forte barrière d'activation (de l'ordre de 3 eV). Dans le même ordre d'idée, nous avons calculé par dynamique moléculaire ab initio la barrière d'extraction d'un atome d'oxygène adsorbé sur une surface prismatique par une molécule CO. Cette barrière énergétique est très faible ce qui conduit à un taux dioxyde de carbone sur monoxyde de carbone proche de un, en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons également étudié la déformation de la feuille de graphène en présence des atomes d'oxygène adsorbés. Pour ce faire, nous avons commencé par calculer l'interaction élastique entre deux atomes d'oxygène adsorbés sur un plan de graphène soit par calcul ab initio, soit par la théorie de l'élasticité. Nous avons montré que pour un tel système, la théorie de l'élasticité des milieux continus reste valide à l'échelle atomique et qu'en fonction de la position des atomes sur le plan de graphène, l'interaction élastique est soit attractive, soit répulsive.

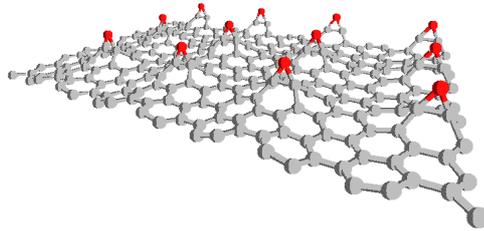


Figure3 : Plan de graphène déformé par les atomes d'oxygène.

Enfin, nous avons effectué une étude de l'influence de l'oxygène sur la résistance mécanique de l'interface formée lors du collage de deux surfaces fauteuril. La présence d'oxygène à l'interface multiplie les configurations de collage mais diminue aussi fortement le travail mécanique de séparation de ces interfaces.

En se basant sur notre expérience sur le graphite en présence d'oxygène étudié durant la thèse d'Andrei Incze, nous nous proposons de calculer, avec les mêmes techniques ab initio, les propriétés élastiques et plastiques d'un nanotube de carbone en présence d'une concentration d'oxygène sur sa surface. On sait que des impuretés peuvent affecter très fortement les structures de graphite. Des résultats préliminaires montrent une rigidification très importante du graphite en présence d'oxygène : pur une concentration d'oxygène atomique de 10% seulement, le système graphite-oxygène devient environ 40 fois plus rigide !

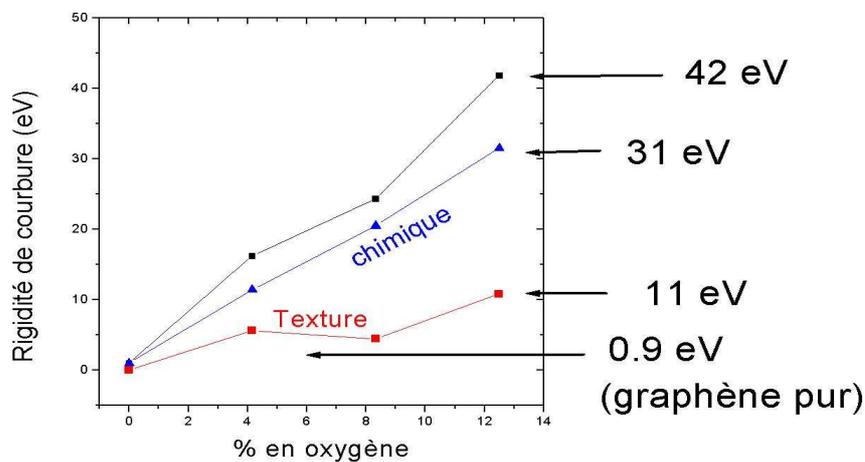


Figure 4 : Rigidité d'un plan de graphène en fonction du taux d'Oxygène

Le rôle de l'oxygène pourrait également avoir un fort effet dans les nanotubes soumis à de fortes contraintes. L'étude des modifications structurales des nanotubes sous contraintes en présence de polluants chimiques est un enjeu important tant du point de vue fondamental (étude des zones de contraintes localisées, lois constitutives contrainte-déformation) que du point de vue technologique (rigidification de matériaux composites, déplacement du seuil de plasticité et de rupture). Une collaboration avec Denis Caillerie (3S) sur les méthodes d'homogénéisation des milieux périodiques semble être très prometteuse. Cette technique basée sur des développements asymptotiques permet de

tirer partie d'une séparation des échelles spatiales entre un niveau microscopique et un niveau macroscopique. Ainsi partant des potentiels interatomiques, cette méthode servira à établir le comportement mécanique d'un nanotube dans le cadre de grandes déformations : flambages, bifurcations sur une taille de plusieurs milliers d'atomes. La comparaison avec des modèles continus des flexions fortes se fera en collaboration avec Annie Raoult (LMC).

Références :

A. Incze, et al. Surf. Sci. **537**, 55 (2003)

A. Incze et al. Phys. Rev. B **66**, 121401 (2002) ** utilisation de la plateforme I-cluster.

A. Incze et al. , Carbon Novembre 2003 soumis.

A. Incze et al. Europhys. Lett. soumis

P. Peyla, Conf. Invitée MRS-Boston 2003

3.2 Systèmes désordonnés : Dynamique Moléculaire ab initio :

Systemes surfondus (A. Pasturel) :

Participants : N. Jakse et A. Pasturel (LPM2C), M. Sluiter (Sendai)

Collaborations : D. Price et M.L Saboungi (Orleans), V. Simonet (LN), E. Artacho (Cambridge).

Comprendre la structure d'un liquide stable et surfondu représente à la fois un intérêt académique mais aussi technologique puisqu'il est maintenant bien établi que la structure locale d'un liquide joue un rôle prépondérant dans le mécanisme de nucléation.. Depuis les travaux théoriques de Frank [1] il y a 50 ans, il est généralement admis qu'un liquide monoatomique sou-refroidi développe un ordre icosaédrique à courte distance, incompatible avec la périodicité d'une phase cristalline. Cette idée théorique a été confortée par des simulations de dynamique moléculaire basées sur un modèle de Lennard-Jones et est largement utilisée pour discuter des résultats expérimentaux. Cependant les interactions dans les systèmes métalliques et covalents ne peuvent être déduites d'un modèle aussi simple et notre objectif de recherche est d'améliorer la compréhension de la structure locale de liquides stables et surfondus en utilisant la dynamique moléculaire ab initio.

D'un point de vue expérimental, l'étude des propriétés structurales des liquides a été relancée très récemment par l'utilisation de technique de lévitation par jet moléculaire qui a permis de réaliser des mesures de structure par diffraction de rayons X pour le silicium, le zirconium et le nickel. Une méthode de lévitation électromagnétique a été également utilisée pour mesurer la structure de métaux de transition en surfusion.

D'un point de vue théorique, l'étude de la structure des liquides nécessite la connaissance des interactions interatomiques sur la base de la mécanique quantique. La modélisation de ces interactions dans les systèmes physiques n'est pas simple, surtout quand il s'agit de métaux de transition ou de systèmes covalents possédant des liaisons chimiques directionnelles pouvant persister dans l'état liquide. Pour déterminer les propriétés structurales du liquide, il faut alors coupler ces interactions à des techniques issues de la physique statistique comme les techniques de Dynamique Moléculaire ou les méthodes de Monte Carlo. Le couplage peut se faire directement comme dans les méthodes dites de Car et Parrinello où les degrés de liberté ioniques et électroniques sont traités simultanément, soit classiquement.

Au cours de l'année 2003, grâce à la présence de Noël Jakse, M. de Conférence à l'Université de Metz et en délégation au LPM2C (CNRS-Grenoble), nous avons entrepris l'étude du silicium en surfusion afin d'interpréter le comportement particulier de la fonction de corrélation de paire qui conduit à une diminution du nombre de coordination lorsque la température diminue (collaboration D. Price et M.L. Saboungi). Le code SIESTA dans sa méthode d'ordre N nous a permis de mettre en oeuvre ces simulations avec des cellules allant de 200 à 300 atomes environ.

Nous avons également étudié des systèmes métalliques comme le zirconium et le tantale surfondus. Dans ce cas, nous avons utilisé la version parallèle du programme VASP, mieux adapté pour traiter les systèmes métalliques avec un nombre d'atomes identiques au précédent. Dans ce

travail, nous avons analysé les résultats issus des simulations de dynamique moléculaire par une technique dite en paires liées effectuée sur des structures inhérentes. Pour le zirconium, nous avons montré que le liquide surfondu développe un ordre local de type bcc, compatible avec la symétrie de la phase haute température de cet élément. Pour le tantale, le liquide présente une structure locale de type A15, compatible avec la structure transitoire observée expérimentalement. Nous pouvons conclure de ces premiers travaux que l'ordre local obtenu pour les éléments Si, Zr et Ta est beaucoup plus complexe que celui fourni par l'approche de Frank.

Références :

M. Sluiter et al. Phys. Rev. B 67, 174203 (2003)

N. Jakse et al. Applied Physics Lett. Décembre (2003).

N. Jakse et A. Pasturel, Phys. Rev. Lett **91**, 195501 (2003)

N. Jakse et A. Pasturel, Phys. Rev. B soumis.

Transition amorphe sous pression (O. Lebacqz) :

Participants : O. Lebacqz , A. Pasturel (LPM2C), G. Lucazeau , T. Pagnier (LEPMI)

Collaborations : P. Bouvier et V. Dmitriev (ESRF), D. Machon (Londres)

Les deux voies classiques de synthèse de composés amorphes résident dans la solidification rapide de phases liquides ou dans la création d'une densité d'états de défauts visant à déstabiliser la structure cristalline (broyage, irradiation, ...). Une alternative à ces techniques fut proposée par Mishima en 1984, après l'observation d'une transition cristal-amorphe dans la glace hexagonale par simple compression statique du composé. Depuis lors, une grande variété de nouveaux matériaux présentant une telle transition cristal-amorphe sous pression ont été découverts, ces derniers intéressant aussi bien les composés à liaisons covalentes ou ioniques que les solides moléculaires. Jusqu'à présent et malgré cette diversité de composés, aucun critère structural expliquant cette amorphisation sous pression n'a pu être dégagé.

Une série de mesures de diffraction RX, de spectroscopie Raman et de fluorescence effectuée par Denis Machon (thèse INPG, actuellement à l'Imperial College de Londres) et G. Lucazeaux (LEPMI) a démontré l'existence d'une séquence complexe de transitions de phase dans $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ et une amorphisation à partir d'une pression de 2 GPa. Cependant, le mécanisme d'amorphisation et la séquence des phases dans le domaine de pression 2-7 GPa reste à clarifier. Une collaboration avec D. Machon et G. Lucazeaux a ainsi débuté. Une série de calculs ab-initio visant à simuler le comportement de $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ sous pression (optimisation des positions atomiques sous pression) a permis de mettre en évidence la destruction progressive de certains tétraèdres MoO_4 à partir de 2-3 GPa par éclatement de certaines liaisons MoO (perte de cristallinité), puis une recombinaison progressive de ces derniers à partir de 6 GPa (voir Figure).

L'analyse des résultats est en cours, en particulier, l'analyse de la structure électronique locale des amas MoO_4 en fonction de la pression et le rapport qu'elle entretient avec sa géométrie.

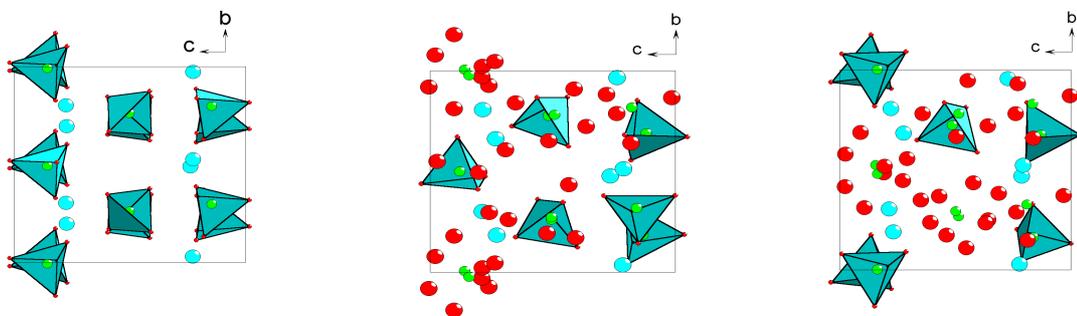


Figure 5 : Vue de dessus de la cellule de simulation de $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, considérée successivement à pression nulle, à 4 GPa et 6 GPa . Les tétraèdres MoO_4 sont représentés en vert, les cations Eu en

bleu. Lorsqu'une distance Mo-O éclate et ne permet plus de définir un tétraèdre, les ions O sont représentés en rouge. On observe qu'un tétraèdre s'est reformé à 6 Gpa.

3.3 Relation Structures/Propriétés :

Energétique du Futur (O. Lebacq) :

Participants : O. Lebacq , A. Pasturel (LPM2C)

Collaborations : O. Bengone (Uppsala)

Les besoins en énergie ainsi que la recherche de moyens efficaces pour son stockage sont des préoccupations qui sont de plus en plus d'actualité. Les batteries au lithium sont à cet égard de très bons candidats, tant les exigences attendues pour une batterie (aptitude à stocker et fournir une grande quantité d'énergie, légèreté, petite taille, rechargeable un très grand nombre de fois, faible coût) y sont rassemblées. Parmi tous les composés capable d'intercaler et de désintercaler le lithium, une grande variété de composés tels que LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMn_2O_4 sont déjà utilisés comme cathodes positives. Ces dernières fonctionnent dans une gamme de voltage compris entre 3 et 4 volts (V), permettant l'utilisation des électrolytes non-aqueux qui existaient jusqu'à présent.

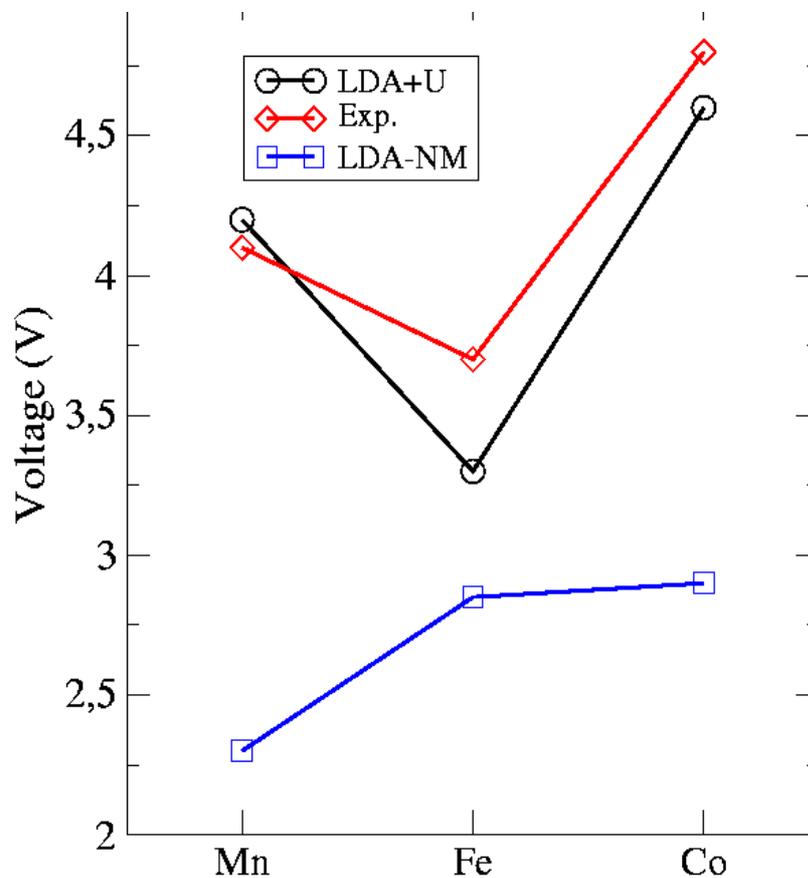
Cependant, les efforts visant à améliorer les électrolytes ont récemment permis de propulser la gamme de potentiels utilisables jusqu'à 5 V. Le composé de type olivine à base de cobalt, LiCoPO_4 , est ainsi rapidement devenu un centre d'intérêt majeur étant donné que de récentes mesures ont identifié son potentiel à 4.8 V, l'autorisant à être associé (en tant que cathode positive) à un composé de cette nouvelle génération d'électrolytes dans un dispositif de stockage de l'énergie.

Nous avons entrepris une étude Premiers Principes (théorie de la fonctionnelle de la densité) visant à déterminer les caractéristiques microscopiques de la famille de composés LiXPO_4 (où $X=\text{Mn}$, Fe , Co , Ni) afin de comprendre les propriétés remarquables du composé à base cobalt, qui présente une augmentation de son voltage de 1 V par rapport au composés à base manganèse ou fer. Le travail que nous avons mené sur ces composés a consisté à étudier la stabilité structurale, la structure électronique, la structure magnétique et le voltage de la série LiXPO_4 par le biais des méthodes ab-initio. Nous avons ainsi mis en évidence les points suivants:

Les propriétés structurales de ces oxydes sont intimement liées à la structure magnétique des composés et la prise en compte des effets de corrélation électronique. Un calcul non-magnétique a systématiquement mené à un effondrement de la structure et par voie de conséquence, à des volumes atomiques trop faibles de 20 à 30 pourcents. La structure électronique est caractérisée par le remplissage d'orbitales E_g du métal qui, elles, pointent vers les ligands d'oxygène: les répulsions entre électrons sont alors plus fortes, ce qui conduit à un gonflement de la structure visant à minimiser les répulsions, en accord avec l'expérience.

Nous présentons sur la figure suivante le résultat de nos calculs de potentiels d'intercalation des composés $\text{LiXPO}_4/\text{XPO}_4$ pour la série $X=\text{Mn}$, Fe , Co et Ni . Le potentiel est calculé à partir de la connaissance des énergies totales des composés lithiés et non-lithiés avec pour référence le lithium métallique. Seule la fonctionnelle LSDA+U reproduit avec succès l'évolution du voltage à travers la série.

Figure 6 : Voltage des batteries $\text{LiXPO}_4/\text{XPO}_4$, calculé dans les approximations LDA-NM (non-magnétique) et LDA+U (magnétique). Ces valeurs sont comparées aux données expérimentales.



Références :

Un premier manuscrit traitant du choix des corrélations électroniques sur les propriétés physiques et le voltage de LiCoPO₄ est soumis Physical Review B. Un deuxième, traitant de la série est soumis à J. Applied Physics.

Systemes magnétiquement frustrés (O. Lebacqz) :

Participants : O. Lebacqz (LPM2C), L. Lacroix (LN), V. Garlea et P. Bordet (Cristallo)
 Collaborations : D. Nunez (Orsay).

L'intérêt pour les composés de type delafossite a été récemment renouvelé à la suite de la découverte de nouveaux oxydes dérivés de la delafossite, contenant un excès d'oxygène, YCuO_{2±d}. Ces composés dopés présentent en effet des réseaux triangulaires de cations Cu²⁺ de spin 1/2 couplés via les oxygènes supplémentaires. Ces systèmes, à basse dimensionalité, magnétiquement frustrés, ont rapidement attiré l'attention de théoriciens du magnétisme dont Claudine Lacroix (laboratoire Louis Neel-Grenoble). L'étude de la stabilité et la résolution de la structure magnétique de tels systèmes nécessite en effet la construction d'un hamiltonien de spins, faisant appel à des paramètres ajustables (intégrales d'échange). Les méthodes ab-initio fournissent un moyen original et fiable pour obtenir ces paramètres: une série de calculs portant sur YCuO_{2±d} considéré dans différentes configurations de spin donne aisément une base de données énergétique des différentes configurations magnétiques. Les intégrales d'échange sont alors obtenues en ajustant l'expression de l'hamiltonien de spin sur cette base de données. L'hamiltonien-modèle est alors utilisé pour explorer l'ensemble des configurations magnétiques possibles.

Les calculs ab-initio sont en cours d'achèvement et ont permis de mettre en évidence les points suivants:

- L'analyse de la structure électronique du composé montre une forte hybridation entre les plans de cuivre et les oxygènes excédentaires contenus dans ces plans (voir Fig. suivante). Cette condition est indispensable au développement du magnétisme sur le sites de Cu: une partie des électrons du Cu doit être transférée par effet d'hybridation vers les sites d'oxygènes de manière à vider l'une des bandes pleines up ou down du Cu.

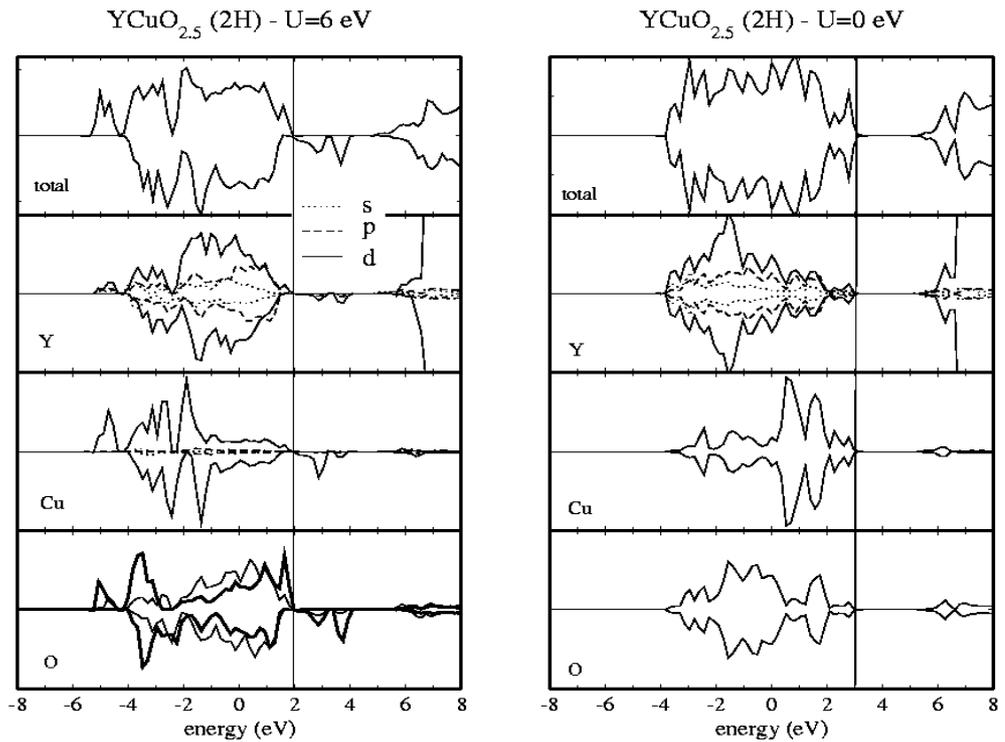


Figure 7 : Calcul ab-initio des densité d'états (DOS) totale et partielles du composé delafossite dopé en oxygène calculées dans l'approximation LDA et LDA+U ($U=6$ eV). Seule l'approximation LDA+U induit du magnétisme dans le composé. La similitude de forme entre la DOS de Cu et les oxygènes contenus dans les plans de cuivre (trait épais) marque une forte hybridation entre ces deux espèces.

- L'énergie de 18 configurations magnétiques a été obtenue. Les énergies appartenant à cette base de données ont été utilisées pour ajuster les paramètres de l'hamiltonien. Les intégrales d'échange entre les plans sont apparues négligeable comparé aux interactions contenues dans les plans de cuivre. Une représentation schématique de ces interactions est donnée sur la Figure suivante.

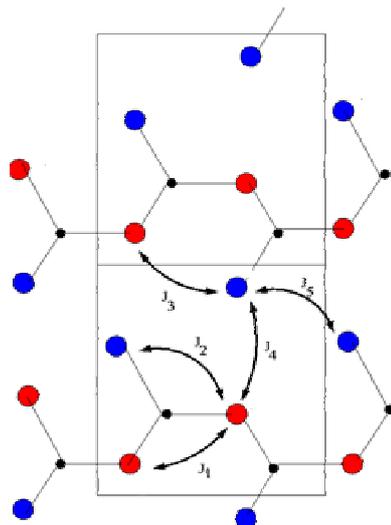


Figure 8 : Définition des intégrales d'échange considérées dans les plans de cuivre. Deux types de sites de cuivre existent dans ce plans: en rouge, les cuivres ayant 2 atomes d'oxygènes en premier voisin, en bleu les cuivres ayant un seul premier voisin d'oxygène.

L'étude théorique (utilisant cet hamiltonien) se poursuit de manière à déterminer l'ordre magnétique de ces composés, ainsi que le mécanisme qui le gouverne (influence des interactions inter-chaines, intra-chaines,). Les effets de température seront pris en compte dans des simulations de type Monte carlo.