



**HAL**  
open science

# La simulation numérique quantique comme outil prédictif ou complémentaire à l'expérience: l'exemple du silicène

Régis Stephan, Marie-Christine Hanf, Irena Deroche, Philippe Sonnet

## ► To cite this version:

Régis Stephan, Marie-Christine Hanf, Irena Deroche, Philippe Sonnet. La simulation numérique quantique comme outil prédictif ou complémentaire à l'expérience: l'exemple du silicène. Congrès National de la Recherche des IUT, Université de Haute-Alsace (UHA) Mulhouse - Colmar [Université de Haute-Alsace (UHA)], Mar 2024, Mulhouse, France. hal-04619737

**HAL Id: hal-04619737**

**<https://hal.science/hal-04619737v1>**

Submitted on 21 Jun 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# La simulation numérique quantique comme outil prédictif ou complémentaire à l'expérience: l'exemple du silicène

---

Régis Stephan<sup>1,2,3</sup> Marie-Christine Hanf<sup>2,3</sup> Irena Deroche<sup>2,3</sup> Philippe Sonnet<sup>2,3</sup>

regis.stephan@uha.fr marie-christine.hanf@uha.fr irena.deroche@uha.fr philippe.sonnet@uha.fr

<sup>1</sup> IUT Colmar, Université de Haute Alsace

<sup>2</sup> Université de Haute Alsace, CNRS, IS2M UMR7361, F-68100 Mulhouse, France

<sup>3</sup> Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg, France

**THÈMES** – *Matériaux*

**RÉSUMÉ** – *La simulation numérique, et plus particulièrement celle de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT - Density Functionnal Theory), est devenue aujourd'hui un outil indispensable tant au niveau prédictif qu'en terme d'aide à l'analyse des observations expérimentales. Dans cet article, le silicène, qui est un cristal bidimensionnel à base de silicium, cousin du célèbre graphène, est utilisé comme exemple afin d'illustrer les capacités et la puissance de la simulation numérique dans l'étude de ces matériaux complexes. Divers aspects seront abordés, notamment l'étude des structures obtenues expérimentalement, la prédiction de nouvelles configurations du silicène ou encore l'établissement des principes de base d'une application potentielle.*

**MOTS-CLÉS** – *DFT, simulation numérique, silicène, cristaux 2D*

## 1 Introduction

La simulation numérique a connu un essor formidable ces dernières années notamment grâce à la montée en puissance des moyens de calcul. Le calcul haute performance (HPC : High Performance Computing) est devenu de plus en plus accessible via par exemple, en France, les grands centres de calcul régionaux.

Parmi les différents domaines de la simulation numérique, le calcul quantique, basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger, est un atout majeur dans l'étude de systèmes à l'échelle atomique comme par exemple les cristaux bidimensionnels. Le membre le plus connu de cette famille est le graphène, découvert en 2004 [1] et qui a été distingué par le prix Nobel de physique en 2010 (A.Geim et K.Novoselov). Il est composé d'un plan unique d'atomes de carbone organisés en nid d'abeille et a suscité de nombreux espoirs d'applications grâce à ses propriétés mécaniques et électroniques remarquables [2]. Ces résultats encourageants ont conduit la communauté scientifique à se questionner sur l'existence d'autres cristaux 2D formés à partir d'autres éléments de la même famille chimique, i.e. ayant une structure électronique similaire. Pourtant dès 1994, K. Takeda et K. Shiraishi [3] avaient prédit théoriquement la possible existence de couches uniques de silicium qui, bien que n'existant pas à l'état naturel, pourraient être synthétisées. Après une longue période d'oubli, ce matériau a été remis sur le devant de la scène et baptisé *silicène* par Guzmán-Verri et al en 2007 [4]. Il est rapidement devenu le sujet de très nombreuses études théoriques qui ont précédé puis accompagné sa première observation expérimentale en 2012 [5]. Nous présentons ici quelques exemples principalement issus de nos études afin d'illustrer les capacités de la simulation numérique quantique à compléter les observations expérimentales comme à les anticiper.

## 2 Etudes complémentaires à l'expérience

En 2012, la synthèse d'une couche de silicène supportée sur un substrat d'Ag par Vogt et al. [5] a ouvert la voie à l'étude expérimentale du silicène. En parallèle, la simulation numérique DFT (*Density Functional Theory* - Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) a pu être utilisée pour mieux comprendre ce système notamment au niveau de l'interface entre le silicène et la surface qui a permis sa croissance. En 2015, nous avons ainsi pu donner une description spatiale de la structure électronique de cette interface [6]. Celle-ci tend à montrer que la couche de silicène n'est pas liée de manière covalente au substrat mais plutôt via une interaction plus faible de type électrostatique. Le déplacement vers le haut observé pour une partie des atomes d'Ag pourrait alors être expliqué par une interaction de ce type entre les atomes d'Ag concernés et les atomes de Si voisins (fig. 1).

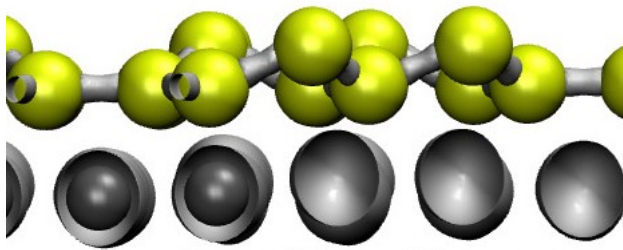


FIGURE 1 – Cartographie de la densité de charge (en gris clair : isosurfaces à  $0,5 e^- \cdot \text{Å}^{-3}$ ) pour le système silicène ( $3 \times 3$ ) sur ( $4 \times 4$ ) Ag(1 1 1). Les atomes de silicium sont en jaune et ceux d'argent sont en gris foncé [6].

## 3 Prédiction de l'existence de nouvelles formes de silicène

Depuis sa prédiction théorique, le silicène non supporté (*freestanding silicene*), a toujours été représenté comme une couche plane avec une ondulation à petite échelle (*layer buckling*) due à une différence de hauteur entre les deux sous-couches formant le silicène (fig. 2(a)). En utilisant la DFT, il a été montré, en 2020, qu'une couche de silicène peut aussi exister sous des formes présentant des ondulations d'amplitude variable et à longue distance (fig. 2(b)) sans que cela ne nécessite ni l'application d'une contrainte ni une énergie supplémentaire significative [7].

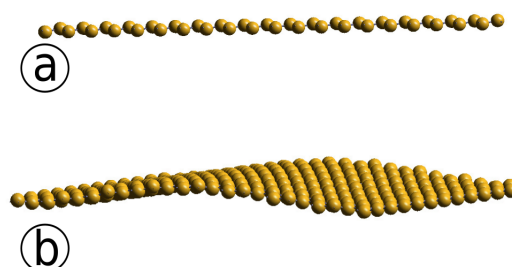


FIGURE 2 – Vues d'une structure de silicène (a) parfaitement plan (b) présentant des ondulations naturelles formées sans nécessité d'application de contraintes ou surcoût d'énergie [7].

Cette étude approfondie a permis de montrer que ces ondulations ne sont pas dues à une augmentation des longueurs de liaisons mais plutôt à de légères modifications des angles de liaison.

## 4 Premières étapes vers des applications

L'étape suivant la synthèse du silicène a été de pouvoir utiliser ce système pour diverses applications. L'une des voies envisagées est celle de la fonctionnalisation de sur-

face par adsorption de molécules. Dans cet objectif, nous avons réalisé, en 2015, des études DFT d'adsorption de petites et grandes molécules, i.e. du benzène [8] (fig. 3) et de la phthalocyanine ( $H_2Pc$ ) [9]. Ces résultats nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes complexes d'adsorption de ces molécules et de servir de prélude à de futures études expérimentales.

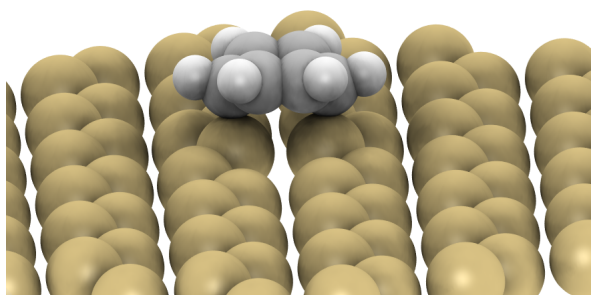


FIGURE 3 – Vue d'une molécule de benzène adsorbée sur une couche de silicène auto-supporté [8]

Dans une perspective d'utilisation de ces systèmes comme piège à molécules utilisable en dépollution, il a pu être montré par A.Marjaoui et al. en 2017 qu'il peut être possible de contrôler l'adsorption et la désorption de molécules de benzène via une simple application de contraintes sur la couche de silicène [10]. En effet, l'adsorption des molécules est favorisée lorsque l'on étire la couche. Le relâchement de celle-ci va au contraire conduire à la désorption des molécules. Cela a permis d'explicitier les principes théoriques d'un piège à molécules contrôlable et régénéralable.

## 5 Conclusions

A travers l'exemple du silicène, nous avons montré que la simulation numérique peut apporter de précieuses informations sur un système. Nos travaux ont ainsi permis d'affiner la connaissance de l'interaction complexe entre le silicène supporté et son substrat. Par ailleurs, l'existence de formes non attendues de couches de silicène présentant des ondulations à longue distance a été mise en évidence. Enfin, le principe d'une application utilisable en décontamination a pu être proposé.

## 6 Remerciements

Certains des travaux cités ici et réalisés par les auteurs ont utilisé des moyens HPC mis à disposition par le mésocentre de l'UNISTRA, Equipex Equip@Meso Project Programme Investissements d'Avenir, CPER Alsacalcul/Big Data et par GENCI-IDRIS (Grant No. 2016-092042) et ont bénéficié du support financier de l'ANR (ANR-17-CE09-0021-03) et de Campus France (Toubkal

No.34721YK).

Dans leurs différentes études, les auteurs ont réalisé les calculs DFT avec le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [11, 12, 13, 14].

Les auteurs ont aussi utilisé le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics) développé par le *Theoretical and Computational Biophysics Group* (Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois at Urbana-Champaign)[15, 16].

## Références

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov. *Science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [2] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen. *Chem. Rev.*, 113(5) :3766–3798, 2013.
- [3] K. Takeda and K. Shiraishi. *Phys. Rev. B*, 50(20) :14916, 1994.
- [4] G.G. Guzmán-Verri and L.Y. Voon. *Phys. Rev. B*, 76(7) :075131, 2007.
- [5] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay. *Phys. Rev. Lett.*, 108(15) :155501, 2012.
- [6] R. Stephan, M.-C. Hanf, and Ph. Sonnet. *J. Phys. : Cond. Matt.*, 27(1) :015002, 2015.
- [7] M.-C. Hanf, A. Marjaoui, R. Stephan, M. Zanouni, M. Diani, and Ph. Sonnet. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 32(19) :195503, 2020.
- [8] R. Stephan, M.-C. Hanf, and Ph. Sonnet. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(22) :14495–14501, 2015.
- [9] R. Stephan, M.-C. Hanf, and Ph. Sonnet. *J. Chem. Phys.*, 143(15) :154706, 2015.
- [10] A. Marjaoui, R. Stephan, M.-C. Hanf, M. Diani, and Ph. Sonnet. *The Journal of chemical physics*, 147(4), 2017.
- [11] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 47(1) :558, 1993. G. Kresse and D Joubert. *Phys. Rev. B*, 59(3) :1758, 1999. G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 49(20) :14251, 1994. G. Kresse and J.J. Furthmüller. *Computational Materials Science*, 6(1) :15–50, 1996. G. Kresse and J.J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, 54(16) :11169, 1996.
- [12] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953, 1994.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18) :3865, 1996.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 78(7) :1396, 1997.
- [15] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. *Journal of molecular graphics*, 14(1) :33–38, 1996.
- [16] <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>