

Archive ouverte UNIGE

https://archive-ouverte.unige.ch

Thèse 2000

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Investigation théorique du mécanisme de physisorption : application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité

Vulliermet, Nathalie

How to cite

VULLIERMET, Nathalie. Investigation théorique du mécanisme de physisorption : application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité. Doctoral Thesis, 2000. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:98

This publication URL:https://archive-ouverte.unige.ch/unige:98Publication DOI:10.13097/archive-ouverte/unige:98

© This document is protected by copyright. Please refer to copyright holder(s) for terms of use.

UNIVERSITÉ DE GENÈVE FACULTÉ DES SCIENCES Département de chimie physique Professeur J. Weber Docteur T.A. Wesolowski

Investigation théorique du mécanisme de physisorption: application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité.

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève pour obtenir le grade de Docteur ès sciences, mention chimique

par

Nathalie VULLIERMET

Genève (Suisse)

Thèse N° 3188

GENÈVE 2000 A Sandrine

A Brigitte et John

A Cécile et Philippe

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le laboratoire du Professeur Jacques Weber à l'Université de Genève. Je le remercie vivement de m'avoir acceptée au sein de son laboratoire ainsi que pour la confiance qu'il m'a montrée. Mes remerciements vont également au Docteur Thomasz Adam Wesolowski pour l'aide apportée pendant ces années.

Je tiens à remercier également les Professeurs Claude Auguste Daul et Henry Chermette d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je remercie aussi le Docteur Pierre-Yves Morgantini pour les nombreux conseils et aides pendant tout ce temps ainsi que pour sa grande disponibilité.

Je tiens à remercier le Professeur Claude Piguet ainsi que Monsieur Homayoun Nozary pour leur collaboration et discussions riches en enseignement.

Merci également aux membres du groupe Weber qui ont partagé avec moi, plus ou moins longtemps, ces années dans le laboratoire 112.

Ma gratitude va également au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique qui a subventionné partiellement ces travaux.

Publications:

Ce travail de thèse a donné lieu aux publications suivantes:

- N. Vulliermet, T. A. Wesolowski, J. Weber Theoretical study of the physisorption of water molecule on MgO(100) surface using the KSCED-DFT approach *Surf. Sci.*, **2000**, soumis
- H. Nozary, C. Piguet, J.-P. Rivera, P. Tissot, G. Bernardinelli, N. Vulliermet, J. Weber, J.-C. G. Bünzli
 Extended rod-like polyaromatic receptors with bent tridentate units complexed to lanthanide metal ions
 Inorg. Chem., 2000, accepté
- N. Vulliermet, T. A. Wesolowski, J. Weber Theoretical study of the physisorption of CO on metal oxide surfaces using the KSCED-DFT approach *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1998**, <u>63</u>, 1447-59
- T. A. Wesolowski, N. Vulliermet, J. Weber Study of the physisorption of CO on the MgO(100) surface using the approach of Kohn-Sham equations with constrained electron density *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1999**, <u>458</u> 151-160
- M. G. Grigorov, J. Weber, N. Vulliermet, H. Chermette, J. M.J. Tronchet Numerical evaluation of the internal orbitally resolved chemical hardness tensor: Second order reactivity through thermal density functional theory *J. Chem. Phys.*, **1998**, <u>108</u>(21), 8790-8

Résumé

Une étude théorique portant sur la structure et les fréquences vibrationnelles de petites molécules adsorbées sur des surfaces ioniques a été effectuée. Dans le modèle utilisé la surface (soit MgO(100), ZnO(1010) ou NaCl(100)) est représentée par un agrégat entouré de charges ponctuelles. L'énergie d'adsorption de la molécule (CO, H₂O ou D₂O), à une géométrie donnée, est calculée au moyen de la méthode DFT-KSCED ("Kohn-Sham Equation with Constrained Electron Density"). La densité électronique de l'agrégat représentant la surface est gelée tandis que celle de la molécule adsorbée est dérivée d'un système d'équations mono-électroniques. Les déplacements de fréquence calculés, soit la différence entre la molécule adsorbée et libre, du *streching* CO et de ceux symétrique et asymétrique des molécules H₂O et D₂O sont en bon accord avec les données expérimentales.

Table des matières

I.	I. Introduction1				
II.	Q	uelques notions théoriques de base	5		
II.	A.	Base de la chimie quantique ab initio	6		
	1.	Equation de Schrödinger	6		
	2.	Approximation de Born-Oppenheimer	8		
	3.	Méthode Hartree-Fock	9		
	4.	Méthode post-Hartree-Fock	10		
II.	В.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	11		
	1.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	11		
	2.	Les équations de Kohn-Sham	12		
	3.	Expression du terme d'échange et de corrélation E_{xc}	14		
	4.	Résolution pratique: procédé autocohérent	16		
	5.	Quelques notions mathématiques d'ensemble	16		
II.	C.	Développements de nouveaux indices de réactivité fondés sur le tenseur de dureté chimique			
é١	/alué	e par la méthode de la fonctionnelle de la densité	18		
	1.	Réactivité chimique	18		
	2.	Equations permettant l'obtention du tenseur de dureté chimique au niveau de résolution des			
	orbi	tales moléculaires à partir de calculs de DFT standard	24		
II.	D.	Description de la méthode KSCED	27		
	1.	Le potentiel effectif de la méthode KSCED	28		
	2.	La fonctionnelle d'énergie cinétique	31		
	3.	Résolution pratique: procédé autocohérent	34		
III.	T	enseur de dureté chimique, basé sur la DFT, pour la molécule H $_2$ O	35		
III	.A.	Les fonctions de bases utilisables avec le logiciel ADF	35		
	.В.	Application numérique du théorème de Janak et tenseur de dureté pour la molécule d'eau	36		
	.C.	Dureté globale de la molécule d'eau	38		
III	.D.	Dureté globale, variations des conditions de calculs	40		
	.E.	Amélioration du modèle	40		
IV. Résultats DFT pour la molécule de $Cr(CO)_6$ et pour l'adsorption du CO sur la surface MgO(100) 42					
١v	′.A.	Détails numériques	42		
	1.	Ordinateur de référence	44		
	2.	Définition de l'acronyme RRMS	44		
	3.	Charges ponctuelles	44		
١V	′.B.	Structure et fréquences vibrationnelles de Cr(CO) ₆ en phase gazeuse	45		
	1.	Influence du potentiel d'échange et de corrélation considéré	46		
	2.	Influence des fonctions de bases considérées	47		
	3.	Conditions retenues	48		
١V	′.C.	Le cristal MgO et sa surface (100)	51		
١V	′.D.	Physisorption: aspects généraux	52		
١V	′.E.	Adsorption du CO sur la surface MgO(100)	53		
	1.	L'adsorption COMgO(100) du point de vue expérimental	54		
	2.	Quelques aspects de l'adsorption COMgO(100) du point de vue de la littérature	54		
	3.	Adsorption de CO perpendiculairement à la surface MgO(100)	55		
	4.	Orientation quelconque sur un cluster de taille 4x4x2 modélisant la surface MgO(100)	60		

5.	Détails numériques	66	
V. R	ésultats KSCED de l'adsorption de petites molécules sur des surfaces ioniques	67	
V.A.	Adsorption de la molécule CO sur la surface MgO(100)	67	
1.	Adsorption verticale, C_bas, de CO sur MgO(100)	67	
2.	Autres adsorptions verticales	69	
З.	Remarques	69	
4.	Adsorption inclinée du CO sur la surface MgO(100)	69	
V.B.	Etude du CO sur la surface ZnO(1010)	70	
1.	Influence de la taille du cluster sur la description de l'adsorption du CO orienté verticalem	ent	
C_b	has sur l'atome Zn^{2+} de la surface $ZnO(10\overline{1}0)$	71	
2.	Influence des charges ponctuelles sur la description de l'adsorption du CO orienté à 30°,	C_bas,	
sur	l'atome Zn de la surface ZnO($10\overline{1}0$)	77	
3.	Influence des fonctionnelles d'échange et de corrélation sur la description de l'adsorption	du CO	
orienté à 30°. C bas. sur l'atome Zn^{2+} de la surface $ZnO(10\overline{10})$			
4.	Influence de l'orientation sur la description de l'adsorption de CO sur la surface $ZnO(10\overline{1})$	0)80	
5.	Remargues		
V.C.	, Molécule de CO, C bas, sur le site cationique Na ¹⁺ de la surface NaCl(100) (cluster NaCl	l ₅ ⁴⁻)82	
1.	Données expérimentales		
2.	CO sur NaCl(100) en calcul KSCED	83	
3.	Remarques		
V.D.	Molécule H ₂ O sur le site magnésium de la surface MgO(100)		
1.	Données expérimentales		
2.	Six modèles d'adsorption initiaux		
3.	Adsorption selon une structure prise dans la littérature	94	
4.	Adsorption selon une structure donnée après optimisation en DFT supermoléculaire	96	
5.	Remarques		
V.E.	Détails numériques	100	
V.F.	Remarques	101	
VI. R	emarques générales et perspectives envisagées:	104	
VII. A	nnexes	106	
VII.A.	Calcul de fréquences à partir de courbes d'énergie potentielle	106	
1.	Expression générale		
2.	Implémentation pratique:	108	
VII.B.	Fonction de base utilisée	110	
1.	Base IV	110	
2.	Base IVnc	111	
З.	Base V	112	
4.	Base Vnc	113	
VII.C.	Orientation quelconque de la molécule de CO sur la surface MgO(100)	114	
1.	Quelques exemples d'orientation de la molécule de CO sur le cluster MgO(100)(4x4x2)		
2.	Algorithme "Free Cube Spline Interpolation"	116	
VIII. R	éférences	117	

I. Introduction

Le XVIIe siècle sera une époque de grand renouvellement des sciences^[1]. L'une d'entre elles, la mécanique, se fondant alors sur des bases modernes mathématisées, les autres vont essayer de l'imiter, dans son esprit comme dans ses lois, avec un résultat plus ou moins heureux dans l'immédiat, selon les cas. La chimie ne fait pas exception à la règle, bien que les changements y apparaissent peu spectaculaires. Ainsi, une représentation inexacte des chimistes^[2] est l'évocation d'un monde mystérieux de cornues, de ballons et de tubulures compliquées, dans lesquelles circulent des liquides diversement colorés et plus ou moins explosifs.

Nous ne sommes plus au temps des alchimistes et il existe aujourd'hui bien des façons de travailler en chimie, qu'il s'agisse de participer à la recherche ou à la production. La chimie préparative constitue évidemment un aspect important de la chimie. La mise en oeuvre de diverses méthodes physiques de séparation, d'identification ou de dosage, utilisant un matériel faisant largement appel à l'informatique, en est un autre aspect. Certains chercheurs se consacrent d'autre part à développer la chimie théorique, de caractère très mathématique, sans nécessairement expérimenter eux-mêmes. Le contrôle et le pilotage des unités industrielles de production offrent aux chimistes des conditions encore différentes de l'exercice de leur métier. Enfin, certains consacrent une part plus ou moins importante de leur activité à l'enseignement de la chimie.

La Chimie physique, qui inclut la chimie théorique, comporte deux grandes parties:

- L'organisation et les propriétés de la matière: il s'agit de savoir "de quoi et comment" la matière est faite. Partant des atomes et de leur structure (assemblage de particules "simples"), cette description se poursuit au niveau des molécules (assemblage d'atomes) et à celui des états condensés de la matière, notamment l'état solide (assemblage d'atomes ou de molécules).

- La réaction chimique, ses manifestations et ses lois: il s'agit de savoir "comment cela fonctionne". Deux points de vue peuvent être adoptés: celui de la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions et de leur mécanisme (cinétique) et celui des échanges d'énergie avec l'environnement qui les accompagnent (thermodynamique).

Qu'il s'agisse de la structure de la matière ou de la réaction chimique, deux niveaux d'analyse et de description peuvent être adoptés:

- Le niveau macroscopique, qui est celui de l'observable et du mesurable à notre échelle. Ces observations et ces mesures portent toujours sur des "collections" (ou ensembles) énormes d'atomes, d'ions ou de molécules: un seul gramme d'aluminium contient vingt mille milliards de milliards d'atomes... ! Les effets observés sont donc des effets moyens, ou statistiques. Les paramètres qui caractérisent à ce niveau les états de la matière (par exemple: pression, température) varient de manière continue.

- Le niveau microscopique, qui est celui des particules constituant de la matière (atomes, ions, molécules).
"microscopique" ne signifie pas ici que cette réalité est observable au microscope, et il vaudrait mieux dire
"submicroscopique". Les informations sur ce niveau ne peuvent en effet être obtenues que par des voies indirectes, à partir de phénomènes observables convenablement interprétés (par exemple, la spectroscopie). A ce niveau, le réel est caractérisé par son caractère discontinu.

Il y a évidemment une correspondance entre ces deux niveaux de description, puisque les effets observables traduisent la résultante des comportements individuels des particules, qui constituent la seule réalité physique. Mais une différence importante les oppose cependant: à l'échelle des particules, les propriétés et les phénomènes sont régis par des lois probabilistes, alors que les mêmes propriétés et les

¹ M. Goupil, "*Du flou au clair? Histoire de l'affinité chimique*" **1991**, Editions du CTHS, Paris

² P. Arnaud, "*Cours de chimie physique*" **1988**, Dunod Bordas, Paris

mêmes phénomènes obéissent au contraire à un strict déterminisme à l'échelle de nos observations (les mêmes causes produisent toujours les mêmes effets, et les évolutions peuvent être prévues).

Pour améliorer la description de la liaison chimique, il faut d'abord améliorer celle de l'atome. Ainsi le modèle ondulatoire a succédé au modèle de Bohr comme celui-ci avait succédé à celui de Rutherford. Ce modèle n'est pas vraiment récent, puisqu'il est fondé sur un point de vue proposé par Louis de Broglie en 1924, mais il n'est pas pour autant "achevé". Les spécialistes de la "chimie théorique" travaillent toujours à l'améliorer, en perfectionnant les méthodes qui permettent de décrire les atomes et les molécules. L'idée nouvelle du modèle de Bohr était que l'énergie des électrons est quantifiée. Celle du modèle ondulatoire est qu'un électron peut être décrit comme une onde, aussi bien que comme une particule. On doit alors renoncer à lui attribuer une trajectoire (orbite) précise; on peut seulement définir la probabilité qu'il se trouve, à un moment donné, dans une certaine région de l'espace autour du noyau. Il s'agit d'un modèle essentiellement mathématique. Les "orbitales", qui se substituent aux orbites, ne sont définies que comme des êtres mathématiques.

Si la chimie est la science qui traite de la construction, la transformation et des propriétés des molécules, la chimie théorique^[3] combine les méthodes mathématiques avec les lois fondamentales de physique pour étudier les processus d'intérêt chimique. La chimie théorique appliquée fait partie de la chimie assistée par ordinateur. Cette dernière est également appelée "chimie computationnelle" (traduction du terme anglais "computational chemistry"). La chimie théorique appliquée ne se base pas uniquement sur le développement de nouvelles méthodes théoriques mais vise également à obtenir, par calculs, des résultats appropriés aux problèmes couramment rencontrés en chimie (fréquence de vibration, constante de couplage, chemin de réaction ...). La question de l'estimation de la précision des valeurs calculées est un point fondamental de cette science.

La chimie théorique est formée de plusieurs méthodes qui peuvent notamment être classées en méthodes quantiques et de mécanique moléculaire. Les premières tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger. Les deuxièmes ne dépendent pas de cette dernière équation et sont souvent paramétrisées par rapport à des données expérimentales.

Dans les méthodes de chimie quantique, deux voies ont été développées. La première est formée des méthodes ab initio (ou HF pour Hartree-Fock) et post-Hartree-Fock (post-HF), tandis que la seconde repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour "density functional theory" ou KS pour Kohn-Sham). Alors que les techniques ab initio sont basées sur une inconnue de type fonction d'onde, la DFT utilise la densité électronique du système étudié. Le principe variationnel de la mécanique quantique ab initio retrouve son analogue dans le cadre de la DFT sous la forme du second théorème de Hohenberg-Kohn. La corrélation électronique est due à la répulsion instantanée des électrons entre eux; cependant, en général, sa description mathématique n'est pas la même pour les méthodes ab initio et DFT. Dans les méthodes ab initio l'énergie de corrélation est définie comme l'écart entre l'énergie exacte et l'énergie obtenue à la limite des calculs Hartree-Fock; il faut passer à des méthodes post-HF pour inclure la corrélation par un multi-déterminant ou par une perturbation. Dans les méthodes DFT, le terme d'échangecorrélation peut être séparé arbitrairement en un terme d'échange et un de corrélation. La corrélation dite dynamique est la différence entre le terme d'énergie cinétique d'un système interagissant et non interagissant; tandis que la corrélation statique est comprise dans le reste du terme d'échange-corrélation, soit la différence entre le terme d'interaction électron-électron et le terme de Coulomb. Bien que la DFT représente la densité électronique par un terme mono-déterminental, la corrélation dynamique est incluse dans l'énergie obtenue contrairement à la méthode HF.

³ F. Jansen, "*Introduction to Computational Chemistry*", **1999**, John Wiley and sons, Inc., New York

Une des raisons de la popularité grandissante de la DFT est sa moindre exigence en ressources informatiques par rapport aux méthodes post-Hartree-Fock, tel CI ou MP2, utilisées jusqu'alors pour des niveaux de calculs comparables^[4, 5]. Un exemple ciblé par rapport aux systèmes d'intérêt ici est la comparaison entre différents niveaux de calcul ^[6] qui confirme la tendance générale de la littérature, à savoir l'efficacité des méthodes DFT corrigées par un gradient pour traiter jusqu'à des interactions intermoléculaires modérément fortes et sans transfert de charge ou des interactions essentiellement électrostatiques. De plus, pour les systèmes impliquant des métaux d, la DFT donne des résultats qui sont fréquemment plus proches des données expérimentales que ne le sont les calculs *ab initio*.

Actuellement un domaine de recherche est basé sur des développements en chimie quantique pour la rendre performante afin de traiter des systèmes toujours plus complexes, c'est à dire comportant un nombre d'atomes toujours plus élevés, par exemple des processus catalytiques, biologiques, des systèmes supramoléculaires, etc. Les directions qui émergent sont le "*linear scaling*" ^[7], le "*divide-and-conquer*" ^[8] ainsi que le DFT/MM ^[9] où différents niveaux de description sont utilisés pour décrire le système. Le but principal de ce travail a été de tester, au cas de la physisorption, une méthode de partitionnement récemment développée au laboratoire (KSCED "*Kohn-Sham with constrained electron density*"). Cette méthode donne des densités électroniques qui sont très similaires aux densités électroniques obtenues par les calculs supermoléculaires Kohn-Sham ^[10, 11]. Les résultats KSCED, pour des complexes avec une liaison non-covalente, sont généralement moins sensibles aux choix des fonctionnelles approchées que ceux obtenues par KS ^[12]. Le formalisme KSCED a déjà été appliqué avec succès à de nombreux problèmes tels que l'étude de liaison hydrogène ^[11] ainsi que pour l'étude de la constante de couplage isotropique hyperfine (A_{iso}) ^[13].

En raison des avantages au niveau des ressources informatiques, la DFT a été utilisée tout au long de ce travail. Dans un but de comparaison, des calculs DFT, sans partitionnement, ont été entrepris sur un des systèmes. A l'origine, il s'agissait de reproduire les pics d'absorption IR de la molécule $Cr(CO)_6$ en interaction faible avec deux surfaces de MgO. Avec la première, une surface de MgO(100), la molécule conserve sa symétrie octaédrique. Avec la seconde, une surface de MgO(111), la molécule se trouve soit moléculairement adsorbée, en conservant sa symétrie octaédrique, soit dissociée. Ces données proviennent de la différence observée sur des spectres IR ^[14] entre la molécule libre et celle adsorbée. Cependant, la question est de savoir comment la dissociation de $Cr(CO)_6...MgO(111)$ a lieu. Un tel problème est actuellement irréalisable du point de vue des temps de calculs. Des cas plus simples ont été étudiés avec l'optimisation de géométrie de la molécule de CO adsorbée sur un cristal d'oxyde de magnésium (système CO...MgO(100)). Les propriétés telles que l'énergie d'interaction intersystème et les fréquences de vibrations internes ont été étudiées grâce à la méthode dérivée de la DFT appelée KSCED. La molécule de

CO a été arbitrairement positionnée au-dessus d'autres surfaces ioniques, respectivement $ZnO(10\overline{1}0)$ et NaCl(100) et l'influence de la surface sur cette adsorbat a été estimée. Le système formé d'une molécule

⁴ P.W. Atkins, R.S. Friedman, "*Molecular Quantum Mechanics*", **1997**, third edition, Oxford University Press, p. 301

⁵ J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, **1992**, <u>96</u>, 1280

⁶ A.M. Ferrari, P. Uglienco, E. Garrone, *J. Chem. Phys.*, **1996**, <u>105(10)</u>, 4129

⁷ G. Scuseria, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, <u>103</u>, 4782

⁸ W. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, <u>66</u>, 1438

⁹ R.V. Stanton, D.S. Hartsough, K.M. Merz Jr., *J. Comp. Chem.*, **1995**, <u>16</u>, 113

¹⁰ T.A. Wesolowski, H. Chermette, J. Weber, *J. Chem. Phys.*, **1996**, <u>105</u>(20), 9182

¹¹ T.A. Wesolowski, *J. Chem. Phys.*, **1997**, <u>106</u>, 8516

¹² T.A. Wesolowski, Y. Ellinger, J. Weber, *J. Chem. Phys.*, **1998**, <u>108</u>, 6078

¹³ T.A. Wesolowski, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, <u>311</u>, 87

¹⁴ U. Heiz et F. Vanolli communication privée

d'eau (H₂O et D₂O) adsorbée sur une surface de MgO(100) a également été pris en compte. Les résultats des calculs ont été comparés aux valeurs dérivant d'expériences pratiques.

Les théories qualitatives ne permettent pas de fournir des résultats précis, mais peuvent être utilisées pour une meilleure compréhension des systèmes étudiés, par exemple la détermination d'un site de réaction. Elles fournissent donc un lien précieux entre plusieurs concepts utilisés par les expérimentateurs. Ainsi dans un premier temps l'intérêt de ce travail s'est porté sur la réactivité chimique décrite à l'aide d'indices de réactivité moléculaire, en l'occurrence, ici, la dureté. Cette quantité représente la variation de l'énergie au second ordre, induite par un changement du nombre de particules et permet de prédire le site d'attaque d'un réactif en interaction avec une molécule. La molécule présentée ici est l'eau, étudiée par une méthode DFT supermoléculaire (KS), soit non-dépendante de la température.

Mais commençons par décrire brièvement la méthodologie nécessaire à ces calculs.

II. Quelques notions théoriques de base

Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques:

- les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici. Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes;

- les méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques. Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif;

- les méthodes de mécanique moléculaire, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons) et qui utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Cette technique offre l'avantage de pouvoir modéliser de grands systèmes tels que les protéines, mais le désagrément de n'être applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. En outre ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

Les techniques basées sur les méthodes quantiques décrites sont choisies pour des systèmes complexes où une information relative à la structure électronique est nécessaire. En particulier, les méthodes basées sur la DFT offrent un très bon rapport performance des résultats / ressources informatiques comparé à la plupart des méthodes basées sur les fonctions d'onde.

Afin de réduire les temps de calculs sur les méthodes quantiques plusieurs possibilités sont offertes:

- un développement d'algorithmes qui permettraient de réduire les calculs de façon à ce qu'ils deviennent proportionnels aux nombres d'atomes considérés ("linear scaling technique"). Pour ce faire, les interactions à longue distance peuvent être calculées de manière approchée ou une reformulation du problème SCF en terme de matrice de densité peut être envisagée;
- une partition du système en sous-systèmes:

en utilisant des techniques différentes pour les sous-systèmes, par exemple une méthode quantique pour une partie tandis que le reste du système est pris en compte par la mécanique moléculaire;

ou de manière moins approchée en gelant la densité électronique d'une partie du système puis en considérant l'autre partie selon une méthode dérivée de la DFT "standard" (abrégé par la suite KSCED pour "Kohn-Sham with constrained electron density"), soit dérivée des équations de Kohn-Sham (KS).

Dans le cadre de ce travail la méthode DFT et son exploitation sous le formalisme KSCED ont été choisis pour rendre compte de la physisorption de petites molécules sur des surfaces ioniques.

II.A. Base de la chimie quantique ab initio

1. Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde c'est à dire distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie.

a) L'équation de Schrödinger

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système.

L'évolution au cours du temps *t* du système de *N* particules avec leurs positions symbolisées par $\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N$, décrit par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N, t)$, est déterminée par l'équation suivante:

Equation II.A.1
$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ... \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\P \ \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ... \vec{r}_N, t)}{\P \ t}$$

qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système.

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($\vec{F} = m\vec{a}$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné.

Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N, t)$ peuvent s'écrire:

Equation II.A.2
$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar}$$

où *E* est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

Equation II.A.3
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

.

résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H.

Les fonctions Ψ_i solutions de l'Equation II.A.3 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé *état fondamental* du système.

A l'Equation II.A.3 de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles:

Equation II.A.4
$$H = -\frac{\hbar^{2}}{2m}\sum_{k}^{n}\nabla_{k}^{2} - \sum_{k}^{n}\sum_{n}^{N}\frac{Z_{n}e^{2}}{4pe_{0}r_{kn}} + \frac{1}{2}\sum_{k}^{n}\sum_{l\neq k}^{n}\frac{e^{2}}{4pe_{0}r_{kl}} - \frac{\hbar^{2}}{2}\sum_{n}^{N}\frac{1}{M_{n}}\nabla_{n}^{2} + \frac{1}{2}\sum_{n}^{N}\sum_{m}^{N}\frac{Z_{n}Z_{m}e^{2}}{4pe_{0}R_{mn}} = T + V_{ne} + V_{ee} + T_{n} + V_{nn}$$

où ∇_k^2 est le Laplacien du *k* ième électron:

Equation II.A.5
$$\nabla_k^2 = \frac{\P^2}{\P x_k^2} + \frac{\P^2}{\P y_k^2} + \frac{\P^2}{\P z_k^2}$$

le même formalisme est appliqué à $\nabla^2_{\rm n}$

 $\hbar = \frac{h}{2p} = 1.05 \ 10^{-34}$ Js où *h* est la constante de Planck;

 ε_0 est la constante de permitivité du vide, avec $4\pi\varepsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$; *m* est la masse de l'électron, *e* est la charge de l'électron;

*M*_n est la masse du noyau n,;

*r*_{kv} est la distance séparant le *k* ième électron du n ième noyau;

 r_{kl} est la distance séparant le *k* ième électron du *l* ième;

 R_{mn} est la distance séparant les noyaux m et n dont les charges sont respectivement Z_{μ} et Z_{n} .

Les cinq termes ci-avant peuvent être interprétés comme suit:

- 1. énergie cinétique des électrons,
- 2. énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,
- 3. énergie de répulsion électrostatique entre électrons,
- 4. énergie cinétique des noyaux,

et finalement

5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Par la suite les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le bohr $a_0=0.5292$ Å, l'unité des charges est relative à l'électron, *e*, l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e=1$, e=1, h=1 et $4pe_0=1$.

b) Interprétation de la fonction d'onde

Des solutions Y_i physiquement acceptables existent seulement pour certaines valeurs de $E^{[15]}$. Ainsi, l'interprétation de la fonction d'onde implique la quantification de l'énergie.

L'interprétation^[15] de Ψ est basée sur la suggestion faite par Born. Ce dernier utilise une analogie avec la théorie ondulatoire de la lumière, dans laquelle le carré de l'amplitude d'une onde électromagnétique est interprété comme son intensité et ainsi, en terme quantique, comme le nombre de photons présents. L'interprétation de Born, sur l'équation de Schrödinger, est que le carré de la fonction d'onde d'une particule (ou l'intégrale de $\Psi^*\Psi$, si Ψ est complexe sur tout l'espace) est proportionnel à la probabilité de trouver cette particule en chaque point de l'espace.

¹⁵ P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford university press, 1990, 4ème édition

Probabilité de trouver une particule $\propto \Psi^{*}\Psi dV$

où V est le volume de l'espace considéré.

2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser:

Equation II.A.6
$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \Psi_{R}(\vec{r})f(\vec{R})$$

où $\Psi(\vec{r},\vec{R})$ est la fonction d'onde totale à *n* électrons et *N* noyaux; $\Psi_R(\vec{r})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions *R* de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre; f(R) est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux; *r* et *R* symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement (excluant les effets Jahn-Teller).

La fonction d'onde électronique $\Psi_{R}(\vec{r})$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Equation II.A.7

$$H\Psi_{k}(\vec{r})f(\vec{R}) = -\frac{1}{2}\frac{\partial\Psi_{R}(\vec{r})}{\partial\vec{r}^{2}}f(\vec{r}) + V_{ne}\Psi_{R}(\vec{r})f(\vec{r}) + V_{ee}\Psi_{R}(\vec{r})f(\vec{r}) - \sum_{n}^{N}\frac{1}{2M_{n}}\frac{\partial^{2}f(\vec{r})}{\partial\vec{R}^{2}}\Psi_{R}(\vec{r}) + \sum_{n}^{N}\frac{1}{2M_{n}}\frac{\partial\Psi_{R}(\vec{r})}{\partial\vec{R}}\frac{\partial\Phi(\vec{r})}{\partial\vec{R}} + \frac{\partial^{2}\Psi_{R}(\vec{r})}{\partial\vec{R}^{2}}f(\vec{r}) + V_{nn}\Psi_{R}(\vec{r})f(\vec{r})$$

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi(r,R)$ par $\Psi_R(r)f(R)$ dans l'équation de Schrödinger (Equation II.A.3 p.6), on obtient:

Equation II.A.8
$$H\Psi_{R}(\vec{r})f(\vec{R}) = (T + V_{ne} + V_{ee})\Psi_{R}(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn})f(\vec{R}) = (E^{e} + T_{nn} + V_{nn})f(\vec{R}) = Ef(\vec{R})$$

et moyennant certaines approximations:

Equation II.A.9 $H^e \Psi_R(\vec{r}) = E_R^e \Psi_R(\vec{r})$

avec

Equation II.A.10
$$H^{e} = -\frac{1}{2}\sum_{k}^{n} \nabla_{k}^{2} - \sum_{k}^{n} \sum_{n}^{N} \frac{Z_{n}}{r_{kn}} + \frac{1}{2}\sum_{k}^{n} \sum_{l \neq k}^{n} \frac{1}{r_{kl}}$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron. Cet hamiltonien ne prend donc pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple la résonance paramagnétique électronique RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (visibles par exemple en résonance magnétique nucléaire RMN).

La résolution de l'équation de Schrödinger pour cet hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

3. Méthode Hartree-Fock

L'approximation orbitale décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales y proviennent des n/2 orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin a et b).

Equation II.A.11
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} y_1(1) & y_1(2) & \dots & y_1(n) \\ & & & & \\ y_n(1) & \dots & & y_n(n) \end{vmatrix}$$

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E^{e}). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater (f). Les équations de Hartree-Fock (HF) peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

Equation II.A.12 $H^{HF}f_i = e_if_i$

Une solution exacte des équations HF, avec l'obtention des orbitales atomiques, est possible pour les atomes comprenant un noyau et un électron. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes poly-électroniques. La méthode de Roothaan est basée sur la méthode LCAO ("linear combination of atomics orbitales") qui décrit les orbitales moléculaires en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les orbitales atomiques utilisées pour représenter les orbitales moléculaires constituent ce qui est appelé les "bases " du système; plus ces bases sont

étendues plus les orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues en résolvant directement les équations HF, avec la limite HF pour des bases de dimensions infinies.

La carence majeure de la méthode HF est le manque de corrélation électronique. Les répulsions inter-électroniques sont moyennées et non instantannées. L'énergie de corrélation peut être définie, pour les méthodes *ab initio*, comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie donnée par la limite HF.

4. Méthode post-Hartree-Fock

Les méthodes les plus importantes^[16], dans l'utilisation courante, pour introduire la corrélation électronique sont d'une part les méthodes appelées *post-HF* avec l'interaction de configuration (CI), les méthodes de "coupled cluster" (CC) et les "many-body perturbation theory" (MP2, MP4, ...) et, d'autre part, les méthodes qui dérivent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La résolution des équations de HF donne une fonction d'onde de référence sous la forme d'un déterminant de Slater.

La fonction d'onde de la méthode CI est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées. Ces dernières correspondent à l'excitation d'un, de deux ou plus électrons d'une orbitale occupée à une virtuelle. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont déterminés selon le principe variationnel; l'énergie qui en découle est donc une limite supérieure à l'énergie exacte. L'IC totale ("Full CI") est la limite que l'on peut atteindre dans une base donnée, c'est à dire qu'elle comprend toute les excitations possibles des *n* électrons. Cependant l'IC totale accroît énormément les calculs avec le nombre d'électrons et la dimension des bases utilisées. Pour ces raisons de tels calculs servent habituellement de référence pour des systèmes comprenant un petit nombre d'électrons ($n \pm 20$). La méthode CI limitée à un nombre d'excitation inférieure à la totalité des possibilités ("truncated CI) n'est pas "size consistent" (c'est à dire, par exemple, que l'énergie d'un dimère placé à distance infinie n'est pas égale à deux fois l'énergie du monomère). Cette propriété importante est garantie par des méthodes non variationnelles comme "many-body perturbation theory" ou "coupled cluster methods".

Dans le formalisme de Moller-Plesset, l'hamiltonien est représenté comme la somme de l'hamiltonien HF de l'état fondamental et d'une différence, entre l'hamiltonien exact et HF, traitée comme une perturbation. Dans la théorie de perturbation, la fonction d'onde et l'énergie, pour un état donné, donnent l'état appelé "zéro" ou fondamental auquel est ajouté des corrections successives résultant des différents ordres de perturbation pour le traitement du système. L'approximation MP2 comprend des substitutions simples et doubles, la théorie des perturbations d'ordre 4 (MP4) ajoute des substitutions triples et quadruples.

Les méthodes "coupled cluster" (CC) sont actuellement les plus puissantes des méthodes *ab initio*. La théorie CC commence par un postulat sur la fonction d'onde à *n* électrons à savoir que cette fonction d'onde est multipliée par une exponentielle naturelle d'une somme d'opérateurs d'excitation d'électrons (T); T₂ implique une double substitution. CCSDT comprend jusqu'à un opérateur de triple excitation.

L'étude des ruptures de liaisons homolytiques et les états électroniques excités requiert l'utilisation de fonctions d'ondes de références plus compliquées qui sont habituellement obtenues par des procédures autocohérentes multi-configurationnelles (MCSCF pour "multiconfiguration self-consistent field"). Cette méthode prend en compte correctement la partie d'énergie de corrélation qui provient des effets de quasi dégénérescence entre deux, ou plus, configurations électroniques (corrélation non dynamique). Assez

¹⁶ P. Botschwina, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", **1996**, John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis

souvent "l'espace actif complet" (CAS pour "complete active space") est employé dans lequel toutes les fonctions de configuration d'état (CSFs pour "configuration state functions") sont inclues.

II.B. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationel donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock. En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité. Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte. Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par MP2 à un moindre coût de ressource informatique.

Les premières approximations de la DFT sont similaires à celles appliquées aux méthodes HF. L'équation de Schrödinger est non-dépendante du temps et non-relativiste. A partir de l'approximation de Born-Oppenheimer le formalisme et les approximations divergent.

1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans un système électronique le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelé la densité électronique pour cet état^[17]. Cette quantité est désignée par $r(\vec{r})$ et sa formule, en terme de Ψ , pour l'électron 1, est:

Equation II.B.1
$$\Gamma(\vec{r}_1) = \int ... \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ... \vec{r}_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 ... d\vec{r}_n$$

avec s_1 comme coordonnée de spin.

Cela correspond à une simple fonction à trois variables x, y, et z intégrant sur le nombre total d'électrons. La densité électronique possède la propriété suivante:

Equation II.B.2 $\int r(\vec{r}) d\vec{r} = n$

Hohenberg et Kohn ont prouvé^[18] que l'énergie moléculaire fondamentale E_0 , la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $r(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} du volume moléculaire. E_0 est une fonctionnelle de $r(\vec{r})$ et est représentée par $E_0[r]$ avec $r = r(\vec{r})$.

En d'autres termes, les propriétés de l'état fondamental sont totalement déterminées par le nombre *n* et le potentiel externe dû au champ des noyaux $n(\vec{r})$.

¹⁷ R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, *J. Chem. Phys.*, **1978**, <u>68</u>, 381

¹⁸ P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1964**, <u>B 136</u>, 864

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn

La densité électronique $r(\vec{r})$, pour l'état fondamental non dégénéré d'un système à *n* électrons, détermine $n(\vec{r})$. Autrement dit, $r(\vec{r})$ détermine de manière unique la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ et de là toutes les autres propriétés du système avec l'Equation II.B.1.

Equation II.B.3 $E[r] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$

Pour démontrer le premier théorème de Hohenberg et Kohn, la densité d'électrons est suffisante pour déterminer le potentiel $n(\vec{r})$ à une constante additive près, seul le principe variationnel (minimum d'énergie) pour l'état fondamental^[18, 19] est employé.

Donc r détermine *n* et n et de là toutes les propriétés de l'état fondamental.

b) Second théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème de Hohenberg-Kohn^[18, 19] découle du premier théorème et reconsidère le *principe variationnel* d'énergie en fonction de la densité électronique. Il dit que pour une densité d'essai $\tilde{r}(r)$, tel que $\tilde{r}(r) \ge 0$ et $\int \tilde{r}(r) dr = n$,

Equation II.B.4
$$E_{0} \leq E_{n}[\tilde{r}] = \langle \widetilde{\Psi} | \hat{H} | \widetilde{\Psi} \rangle$$

où $E_n[\tilde{r}]$ est la fonctionnelle d'énergie de $E_n[\tilde{r}] = T[\tilde{r}] + V_{ne}[\tilde{r}] + V_{ee}[\tilde{r}]$.

Cependant les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous disent pas comment calculer E_o à partir de r, ou comment trouver r sans trouver Ψ en premier.

Ainsi, il n'y a pas à présent de procédure rigoureuse pour tirer précisément E_o de r et une approximation doit être faite.

L'avantage de travailler avec r, bien que des expressions approchées pour $E_0(r)$ doivent être utilisées, réside dans la résolution plus facile, pour un niveau comparable de précision, des équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité amenant à r par rapport aux méthodes *ab initio* correspondantes. De plus, les théorèmes de Hohenberg et Kohn fournissent les fondements théoriques pour l'obtention de méthodes de calcul toujours plus précises.

2. Les équations de Kohn-Sham

L'absence d'une expression analytique pour l'hamiltonien (Equation II.A.10) a amené Kohn et Sham à reformuler le problème en introduisant des orbitales moléculaires f_i et en scindant l'hamiltonien en terme classique et résiduel.

¹⁹ R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, **1989**, Oxford university press New-York

L'énergie électronique totale d'un système à n-électrons peut-être écrite sans approximation comme^[20, 18]:

Equation II.B.5
$$E^{e} = -\frac{1}{2} \sum_{i} \int f_{i}(\vec{r}_{1}) \nabla^{2} f_{i}(\vec{r}_{1}) d\vec{r}_{1} - \sum_{A} \int \frac{z_{A}}{|\vec{R}_{A} - \vec{r}_{1}|} \Gamma(\vec{r}_{1}) d\vec{r}_{1} + \frac{1}{2} \int \int \frac{r(\vec{r}_{1}) \Gamma(\vec{r}_{2})}{|\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2}|} d\vec{r}_{1} d\vec{r}_{2} + E_{xc}$$
$$= T_{s}[r] + V_{ne}[r] + J[r] + E_{xc}[r]$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de *n* électrons non-interagissant^[21, 22, 23] avec la même densité $r(\vec{r_1}) = \sum_i f_i(\vec{r_1}) f_i(\vec{r_1})$ que le système actuel d'électrons interagissant. Le second terme tient compte de l'attraction électron-noyau, soit du potentiel externe, et le troisième terme de l'interaction Coulombienne (J[r]) entre les deux distributions de charge $r(\vec{r_1})$ et $r(\vec{r_2})$. Le dernier terme (l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[r]$) contient la différence entre l'énergie cinétique du système non-interagissant $(T_s[r])$ par rapport au système interagissant (T[r]), et le terme non classique du potentiel d'interaction électron-électron, soit:

Equation II.B.6
$$E_{xc} = T[r] - T_s[r] + V_{ee} - J[r]$$

En appliquant le principe variationnel (Equation II.B.4, p. 12) et en tenant compte de la contrainte (Equation II.B.2, p. 11) grâce au multiplicateur de Lagrange, les orbitales $\{f_i(\vec{r_1}); i = 1, ...n\}$ de l'Equation II.B.5 sont des solutions du système d'équations à un électron de Kohn-Sham:

Equation II.B.7
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^{2} - \sum_{A} \frac{Z_{A}}{\left|\vec{R}_{A} - \vec{r}_{1}\right|} + \int \frac{r(\vec{r}_{2})}{\left|(\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2})\right|} d(\vec{r}_{2}) + v_{xc}\right] \mathbf{f}_{i}(\vec{r}_{1}) = h_{KS} \mathbf{f}_{i}(\vec{r}_{1}) = \mathbf{e}_{i} \mathbf{f}_{i}(\vec{r}_{i})$$

où le potentiel d'échange et de corrélation v_{xc} est défini comme la dérivée fonctionnelle de E_{XC} en fonction de la densité électronique:

Equation II.B.8
$$v_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}[r]}{dr}$$

Ce terme n'est pas connu de manière exacte et quelques approximations seront développées plus loin.

²⁰ T. Ziegler, *Chem. Rev.,* **1991**, <u>91</u>, 651

²¹ A.D. Becke, J. Chem. Phys., **1988**, <u>88</u>, 1053

²² L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., 1927, 23, 542

²³ E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, **1927**, <u>6</u>, 602

Ainsi des applications pratiques de la DFT deviennent possibles avec les travaux de Kohn-Sham (KS)^[24] qui donnent en 1965 un ensemble d'équations monoélectroniques (Equation II.B.5, p. 13) à partir desquelles on peut, en principe, obtenir la densité électronique, et ensuite l'énergie totale.

Les orbitales de Kohn-Sham f_i n'ont pas de signification physique mais permettent de calculer la densité électronique $r(\vec{r})$:

Equation II.B.9
$$r(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n} |f_i(\vec{r})|^2$$

Le problème pour trouver $r(\vec{r})$ est toujours présent avec les équations de Kohn-Sham: la fonctionnelle $E_{\kappa s}(r)$ exacte n'est pas connue, notamment la partie dite d'échange et de corrélation. Cela signifie qu'une fonctionnelle approchée doit être utilisée dans les calculs moléculaires, comme celle décrite par Dirac^[25] pour un gaz homogène d'électrons.

3. Expression du terme d'échange et de corrélation Exc

La dépendance explicite de la forme analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique (Equation II.B.8) n'est pas connue. Toutes les expressions analytiques de la littérature sont des approximations plus ou moins sophistiquées.

a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'expression la plus simple de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est celle provenant de l'approximation LDA (approximation de la densité locale) dans laquelle un gaz homogène d'électrons est pris en compte. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut se scinder en une somme sur l'énergie d'échange et sur l'énergie de corrélation. Pour une densité électronique constante, l'énergie d'échange est définie de manière exacte par la fonctionnelle de Dirac ^[25].

Cependant des versions simplifiées de la LDA étaient connues longtemps avant le développement formel de la théorie de la fonctionnelle de la densité. La méthode de Hartree-Fock-Slater, ou X α avec α =2/3, retient seulement la partie d'échange de l'expression *Exc*. Les équations relatives à cette méthode du calcul de l'énergie d'échange peuvent être trouvées dans la publication de Slater^[26] ou Dirac^[25].

D'autre études consacrées à la détermination de l'expression pour l'approximation de densité locale de qualité toujours croissante ont suivi. Une fonctionnelle très populaire a été développée par Vosko, Wilk et Nusair ^[27] (VWN) pour l'expression de la corrélation.

b) Extensions non-locales pour l'approximation de la densité locale (GGA)

Dans l'utilisation de la densité électronique homogène pour des atomes ou des molécules, le terme énergétique d'échange est sous-estimé, tandis que le terme de corrélation est quand à lui surestimé. Afin de

²⁴ W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, <u>140</u>, A1133

²⁵ P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1930**, <u>26</u>, 376

²⁶ J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **1951**, 385

²⁷ S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys*, **1980**, <u>58</u>, 1200

tenir compte des inhomogénéités existant dans des systèmes moléculaires de dimension finie, des améliorations peuvent être apportées à la fonctionnelle locale.

Stoll et col. ont estimé que l'erreur principale provenait de la corrélation entre électrons de même spin, qui dans un système fini est beaucoup plus faible que dans le gaz homogène d'électrons, ils ont suggéré une nouvelle expression de l'énergie de corrélation dans leur publication [28].

La corrélation entre les électrons de même spin a été complètement éliminée, de telle sorte que la contribution, à l'énergie d'échange et de corrélation, des électrons de même spin est donnée uniquement par la partie d'échange.

L'expression pour l'énergie d'échange proposée par Becke et col.^[20] est obtenue en ajoutant un terme dit non local (NL) au terme local utilisé jusqu'à présent:

Equation II.B.10 $E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + E_{xc}^{NL}$

Ainsi une correction dite non-locale (ou correction par gradient) peut être apportée à l'approximation de densité locale; différentes formules ont été proposées telles que Stoll^[20], BP^[29, 30], PW91^[31].

c) Fonction de connexion adiabatique, fonctionnelle hybride

Le chemin suivi jusqu'ici définit l'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}) comme la différence entre l'énergie cinétique de particule interagissante et non-interagissante plus la différence entre l'énergie d'interaction $V_{ee}[r]$ et l'interaction coulombienne classique J[r] (Equation II.B.6).

Avec la connexion adiabatique, $E_{xc}[r]$ est exprimée comme une intégrale bornée par le système d'électrons non-interagissants de Kohn-Sham et le système physique d'électrons totalement interagissant:

Equation II.B.11

$$E_{xc} = (V_{ee}[r] - J[r]) + (T[r] - T_{s}[r]) = \int_{0}^{1} \langle y_{\perp} | T + | V_{ee} | y_{\perp} \rangle d| - J[r]$$

$$= \int_{0}^{1} \frac{\partial \langle y_{\perp} | T + | V_{ee} | y_{\perp} \rangle}{\partial l} d| - J[r] = \int_{0}^{1} \frac{\partial (T + | V_{ee})}{\partial l} d| - J[r]$$

où l est un paramètre de couplage électronique, avec l = 0 lorsque le système est non interagissant, et l = 1 lorsque le système est "complètement" interagissant; ces deux valeurs limitent un système partiellement interagissant ($0 \pm 1 \pm 1$).

Equation II.B.12
$$E_{xc,l=0} = E_x^{HF} = E_{xc,l=1}^{LDA}$$

En introduisant des paramètres empiriques, pour coupler les fonctionnelles d'échange-corrélation GGA à E_x^{HF} on obtient les fonctionnelles hybrides telles B3LYP^[32, 33, 34] ou G96LYP^[35, 36, 33, 34]. Par exemple

²⁸ H. Stoll, E.G. Golta, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.*, **1978**, <u>49</u>, 143

²⁹ A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, <u>A 38</u>, 3098

³⁰ J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, <u>B 33(12)</u>, 8822

³¹ J.P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Structure of Solids '91*, ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academie Verlag, Berlin, **1991**, p.11

³² A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, <u>98</u>, 5648

avec B3LYP, l'intégrale de Equation II.B.11 est remplacée par une combinaison linéaire sur les termes d'échange-corrélation local (aE_{xc}^{LDA}) et non local (bE_{xc}^{NL}) et sur le terme d'échange Hartree-Fock (δdE_{x}^{HF}). Une recherche sur un ensemble de molécules est faite afin d'obtenir les meilleurs paramètres α , β et δ .

Equation II.B.13
$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_{xc}^{LDA} + bE_{xc}^{NL} + dE_{x}^{HF}$$

4. Résolution pratique: procédé autocohérent

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham (Equation II.B.5, p. 13) est un processus itératif, sur la variable (*k*), successif autocohérent (abrégé SCF pour "self consistent field"). Une densité initiale $r_{k=1}(r)$ permet de déterminer $v_{eff(k=1)}$ avec:

Equation II.B.14
$$v_{eff} = \frac{dV_{ne}}{dr(r)} + \frac{dJ_{ee}}{dr(r)} + \frac{dE_{xc}}{dr(r)}$$

et permet de définir une nouvelle densité $r_{(k+1)}(r)$ en résolvant les *n* équations à un électron:

Equation II.B.15
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]f_i = e_i f_i$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie e_i c'est à dire que les fonctions propres f_i et les valeurs propres e_i soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent (*k*-1).

5. Quelques notions mathématiques d'ensemble

Les formulations présentées jusqu'ici sont sujettes à quelques relations de cause à effet, entraperçues lors du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui présupposent la représentabilité (v- ou N-) des densités et des fonctionnelles.

En d'autres termes, afin d'appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité, une étape essentielle consiste à utiliser le principe variationnel, en s'assurant d'abord que les dérivés des fonctionnelles existent bel et bien.

Ainsi, le premier théorème de Hohenberg-Kohn implique une "association" entre les fonctions d'onde de l'état fondamental et la *v*-représentabilité de la densité électronique. C'est à travers cette "relation" qu'une densité *v*-représentable détermine les propriétés de l'état fondamental associé. Ainsi lorsque l'on dit que toutes les propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles de la densité électronique, on doit comprendre que ces fonctionnelles sont définies seulement pour des densité *v*-représentables.

Une densité est *v*-représentable si elle correspond à la densité, associée à la fonction d'onde asymétrique de l'état fondamental d'un hamiltonien de la forme de l'équation de Schrödinger, comprenant un potentiel externe v(r) non nécessairement le potentiel de Coulomb.

Le principe variationnel, base du second théorème de Hohenberg et Kohn, cesse d'être viable si la densité n'est pas *v*-représentable.

³³ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, <u>B 37</u>, 785

³⁴ B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, <u>157</u>, 200

³⁵ C. Adamo, V. Barone, *J. Comput. Chem.*, **1998**, <u>19</u>, 419

³⁶ P.M.W. Gill, *Mol. Phys.*, **1996**, <u>89</u>, 433

L'ensemble des densités *e-v*-représentables est un ensemble convexe. Les densités d'ensembles *v*représentables sont situées de façon dense dans la variété de toutes les densités électroniques possibles, sans pour autant que l'ensemble de toutes ces densités soit totalement connexe, c'est à dire que les combinaisons convexes des états purs des densités *v*-représentables contiennent des "trous" de densités non *v*-représentables.

Lieb ^[37] puis Englisch et Englisch ^[38] ont montré comment la possibilité d'effectuer une minimisation variationnelle de la fonctionnelle de l'énergie est dictée par l'existence ou non de fonctionnelles tangentes continues pour chacune des fonctions universelles, fonctionnelles tangentes définies sur les densités sur lesquelles on effectue la minimisation variationnelle. En outre, l'existence d'une telle fonctionnelle tangente continue est la condition suffisante et nécessaire pour que la fonctionnelle universelle soit différenciable sur le domaine de densités en question, la condition de différentiabilité étant directement en relation avec l'existence de l'équation variationnelle d'Euler, ou des équations de Kohn-Sham. Ils ont donc obtenu l'extension aux équations de Kohn-Sham des densités *e-v*-représentables.

En fait la DFT peut être formulée pour être *N*-représentable, une condition inférieure à la *v*-représentabilité.

Coleman^[39] a démontré que la condition nécessaire et suffisante pour que la matrice de densité à une particule soit *N*-représentable, c'est à dire qu'elle provienne d'une fonction d'onde décrivant *N* fermions, est que les valeurs propres I_k de cette même matrice soient des nombres réels non négatifs plus petits ou égaux à l'unité.

Une densité électronique n'est rien d'autre qu'une densité de probabilités de la théorie des probabilités et des statistiques classiques. Une densité possède des valeurs élevées et denses à des distances précises des noyaux qui reflète l'origine quantique de cette fonction, car elles sont la conséquence directe de la structure électronique en couches des systèmes chimiques. Une densité électronique fait partie de l'ensemble *I*_N défini selon:

Equation II.B.16
$$I_N = \left\{ r \mid r(r) \ge 0, r^{1/2} \in H^1(R^3), \int r(r) dr = n \right\}$$

où r(r) est une fonction définie sur R^3 et H^1 est un espace de Hilbert; cette condition peut également être écrite sous la forme ^[19]:

Equation II.B.17 $\int |\nabla r(r)^{1/2}|^2 dr < \infty$

Cet ensemble est appelé *N-représentable*.

³⁷ E.H. Lieb, Int. J. Quantum Chem., **1983**, <u>24</u>, 243

³⁸ H. Englisch, R. Englisch, *Phys. Stat. Sol.*, **1984**, <u>124</u>, 373

³⁹ J. Coleman, "*Density Matrix and Density Functionals*", **1987**, Reidel, Dordrecht, R. Erdahl et V.H. Smith, Jr p.5

II.C. Développements de nouveaux indices de réactivité fondés sur le tenseur de dureté chimique, évalué par la méthode de la fonctionnelle de la densité

Le développement ci-après a pour but de présenter une méthode permettant d'obtenir le tenseur de dureté chimique, au niveau de résolution des orbitales moléculaires, à partir de calculs DFT supermoléculaire (KS). L'avantage prépondérant vis-à-vis d'autres techniques antérieures, comme les calculs Hartree Fock, réside dans la prise en considération des phénomènes de corrélation des électrons et de la relaxation orbitalaire.

Les fondements théoriques, pour l'implémentation informatique des équations de dureté, sont basés sur l'article [40] de Grigorov et col., et sur l'article [41] de Nalewaski et Mrozek.

1. Réactivité chimique

Le comportement d'un atome ou d'une molécule est souvent caractérisé par quelques paramètres, que les chimistes tiennent de leurs expériences et utilisent pour la prédiction de la réactivité chimique^[42]. Ces théories qualitatives ne sont pas capables de donner des résultats précis, mais elles peuvent être utiles pour avoir une idée globale, par exemple, pourquoi une réaction est favorisée par rapport à une autre, en plus d'être utile en fournissant un lien entre des concepts utilisés par les expérimentateurs, comme par exemple l'électronégativité ou la dureté.

La notion de réactivité chimique inhérente à une molécule^[43] implique que le chemin réactionnel de la molécule, avec d'autres molécules, est prédéterminé par sa propre structure. Ceci n'est évidemment pas exact; les réactions chimiques dépendent de tous les partenaires. De plus deux molécules ont des caractéristiques uniques qu'aucunes des molécules seules ne possèdent. Cependant, en considérant une unique molécule en réaction avec des partenaires d'une famille donnée, ce concept a été démontré comme étant très utile en vue de l'interprétation, et de la prédiction, de propriétés de systèmes moléculaires.

La réactivité chimique peut être évaluée selon diverses méthodes.

a) Principe HSAB

La méthode des orbitales frontières prédit le site de réaction d'une molécule: la réaction électrophile aura lieu à l'endroit où la densité relative de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) est la plus élevée; la position d'une réaction nucléophile étant située là où la densité relative de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) est élevée. En outre, Pearson^[44, 45] et Klopman^[46] définissent deux catégories d'acides et de bases; durs et mous, et établissent le principe (HSAB) soit de dureté et mollesse des acides et bases:

⁴⁰ M. Grigorov, J. Weber, H. Chermette, J.M.J. Tronchet, *Int. J. Quant. Chem.*, **1997**, <u>61</u>, 683

⁴¹ R.F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quant. Chem.*, **1992**, <u>43</u>, 353

⁴² W. Yang, R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1985**, <u>82</u>, 6723

⁴³ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *J. Mol. Stuct. (Theochem)*, **1988**, <u>163</u>, 305

⁴⁴ R.G. Pearson, *Science*, **1966**, <u>151</u>, 172

⁴⁵ R.G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, ed. **1973**, Stroudsburg: Dowden, Hutchinson, and Ross

⁴⁶ G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, <u>90</u>, 223

HSAB	Dur	Mou
Acide	charge positive prononcée	faible charge positive
	faible polarisabilité	haute polarisabilité
	petite taille	taille élevée
Base	électronégativité élevée	faible électronégativité
	difficulté à s'oxyder	facilement oxydée
	faible polarisabilité	polarisabilité élevée

D'après l'étude des réactions chimiques acide-base de types:

où A, l'accepteur d'électron est l'acide, et B, le donneur d'électron est la base.

Les acides mous réagissent plus rapidement et forment des liaisons plus fortes avec des bases molles, et les acides durs réagissent mieux avec des bases dures, et ce tant thermodynamiquement que cinétiquement^[42]. Selon l'explication de Klopman: les réactions molles-molles sont contrôlées par les orbitales frontières et la densité des orbitales frontières peut servir d'indice de réactivité, alors que les réactions dures-dures sont contrôlées par les charges de sorte que les interactions électrostatiques jouent un rôle important.

b) Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel électrostatique ($V(\vec{r})$), qui est une propriété intrinsèque de chaque point du volume moléculaire, est dû au champ électrique créé par les noyaux et les électrons. $V(\vec{r})$ est défini par le produit d'une charge positive (énergie d'un proton) avec le champ électrique. Il s'agit d'une propriété physique qui peut être déterminée expérimentalement par des méthodes de diffraction, et calculée théoriquement par des méthodes numériques.

Toute distribution de charges électriques engendre un potentiel $V(\vec{r})$ dans son voisinage. En considérant un ensemble de charges ponctuelles Q_i situées au positions \vec{r}_i , le potentiel électrique en n'importe quel point \vec{r} est donné par l'équation:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i} \frac{1}{|\vec{r}_i|}$$
Equation II.C.1

Si la distribution de charges est continue, comme c'est le cas pour la densité électronique r, alors l'intégrale remplace la sommation dans l'équation précédente, et on obtient l'équation:

Equation II.C.2
$$V(\vec{r}) = -\int \frac{r(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}'-\vec{r}|}$$

Le potentiel électrostatique d'une molécule peut être calculé dans son voisinage si l'on connaît la charge et la position des noyaux, ainsi que sa densité électronique. L'équation s'écrit alors:

Equation II.C.3
$$V(\vec{r}) = \sum_{A} \frac{Z_{A}}{\left|\vec{R}_{A} - \vec{r}\right|} - \int \frac{r(\vec{r})d\vec{r}}{\left|\vec{r} - \vec{r}\right|}$$

 Z_A est la charge du noyau située en \vec{R}_A et r (\vec{r}) est la densité électronique de la molécule. Les unités atomiques sont utilisées dans les équations ci-avant pour caractériser le potentiel électrostatique.

 $V(\vec{r})$ représente l'énergie électrostatique due à l'interaction d'une charge positive située en \vec{r} avec la molécule.

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) $V(\vec{r})$ est souvent utilisé comme indice de réactivité locale, car un minimum dans l'espace considéré, indique la position d'attaque la plus probable (au sens électrostatique) d'un électrophile tel que le proton.

Le site d'attaque par un électrophile prédit par la méthode des orbitales frontières, est l'atome sur lequel l'orbitale HOMO se trouve majoritairement localisée, c'est à dire juste la position de l'atome contenant l'électron de plus haute énergie. La théorie des orbitales frontières ne prend en compte que les termes HOMO-LUMO et néglige les contributions de toutes les autres orbitales. Le MEP est une fonction d'espace donnée par une distribution de charge électrique.

c) Dureté, mollesse et fonctions de Fukui

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode appropriée pour définir les propriétés chimiques de systèmes atomiques et moléculaires en leur fournissant une base théorique.

Les concepts d'électronégativité absolue et de dureté sont compatibles avec la théorie des orbitales moléculaires, et sont même complémentaires dans la pratique^[47].

Le potentiel d'ionisation (*I*) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, et l'affinité électronique (*A*) est l'énergie de l'orbitale LUMO:

Equation II.C.4 $I = -e_{HOMO}$ $A = e_{LUMO}$

L'électronégativité χ , peut être définie^[48] comme étant la moyenne du potentiel d'ionisation *I* et de l'affinité électronique *A*,

Equation II.C.5 C = 1/2(I + A)

et peut servir pour prédire des réactivités chimiques^[42]. C'est une mesure utile de la tendance d'une espèce à attirer des électrons.

Cette électronégativité est similaire à l'électronégativité de Mulliken mais n'est cependant pas identique. Cette dernière considère pour *I* et *A* un état de valence^[49], alors que la théorie de la fonctionnelle

⁴⁷ R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, <u>85</u>, 3533

⁴⁸ R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1934**, <u>2</u>, 782

⁴⁹ R.G. Pearson, Chemtracts-Inorganic Chemistry, **1991**, <u>3</u>, 317

de densité porte seulement sur les systèmes à l'équilibre, *I* et *A* se réfèrent alors à des valeurs de l'état fondamental et non à des états de valence.

Un autre concept analogue est l'idée de la dureté ou mollesse, introduite par Pearson^[47, 50] dans l'étude des réactions chimiques du type Réaction II.1.

(1) Potentiel chimique et dureté globale

L'électronégativité c a été identifiée^[17] comme le potentiel chimique m multiplié par -1, lequel est le multiplicateur de Lagrange dans l'équation de Euler-Lagrange dans la théorie de la fonctionnelle de densité^[43]:

Equation II.C.6
$$\mathbf{m} = \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r(\vec{r})}\right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\P E}{\P N}\right)_{n(\vec{r})} \cong -\mathbf{C}$$

où *E* est l'énergie électronique totale, *N* le nombre d'électrons, et $n(\vec{r})$ le potentiel électrostatique externe qu'un électron ressent en \vec{r} , ce potentiel étant dû aux noyaux.

Le potentiel chimique m détermine la façon dont l'énergie change au premier ordre de dérivation, lorsque le nombre d'électrons varie. Il mesure la tendance d'un nuage électronique à se déformer^[19]. C'est une constante à travers tout l'espace, pour l'état fondamental d'un atome, d'une molécule ou d'un solide.

Similairement à l'Equation II.C.5, la définition "naturelle" pour la dureté chimique h, est^[51, 43].

Equation II.C.7 $\overline{h} \cong (I - A)$

dans une approximation de différence finie.

Dans certaines anciennes publications^[42, 52], un facteur arbitraire $\frac{1}{2}$ est introduit dans la définition de \overline{h} .

h, plus quantitativement, est défini comme:

Equation II.C.8
$$\overline{h} = \left(\frac{\P^2 E}{\P N^2}\right)_{n(\bar{r})} = \left(\frac{\P m}{\P N}\right)_{n(\bar{r})}$$

ce qui correspond au terme du deuxième ordre dans l'expansion de l'énergie par rapport à N selon le développement en série de Taylor.

La dureté est donc la dérivée première du potentiel chimique par rapport au nombre d'électrons, ou la dérivée seconde de l'énergie selon N^2 (soit la courbure de l'énergie en fonction de *N*). Elle mesure la

⁵⁰ R.G. Pearson, *Science*, **1966**, <u>151</u>, 172

⁵¹ R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, <u>105</u>, 7512

⁵² R.G. Parr, W. Yang, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1995**, <u>46</u>, 701

résistance au flux des électrons pour un potentiel externe constant. De part le principe variationnel, toutes les molécules tendent à se réarranger pour atteindre une dureté maximale^[52, 53].

La dureté est une quantité exacte^[52] et la définition donnée ci-avant correspond à la dureté dite de "kernel".

Tant χ que \overline{h} sont des propriétés globales: elles caractérisent une espèce dans son ensemble, et non en fonction de paramètres pouvant constituer l'espèce chimique tels que les atomes. Ceci est en contraste avec la densité électronique HOMO et LUMO dans la théorie des orbitales frontières, qui est une propriété locale et distingue une partie de la molécule d'une autre.

L'expression exprimant l'idée d'électron frontière est la fonction de Fukui^[54], qui est une propriété locale dépendante de *r*. Cette densité des électrons-frontières différencie une région de la molécule d'une autre et sert d'indice de réactivité. La fonction de Fukui définie par Parr et Yang^[55, 56] est la quantité locale:

Equation II.C.9
$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\P r(\vec{r})}{\P N}\right)_{n(\vec{r})} = \left(\frac{\mathrm{dm}}{\mathrm{dn}(r)}\right)_{N} = \frac{\partial^{2} E}{\partial N \partial n(r)}$$

(2) Fonction de Fukui

Pour un système fini, comme un atome ou une molécule, la dérivée se trouvant dans l'Equation II.C.9 a une pente discontinue ^[55, 57]. La densité $r(\vec{r})$ est fonction de *N*, tout comme E(N) et la dérivée de $r(\vec{r})$ varie si l'on ajoute ou l'on soustrait un électron. Les fonctions de Fuckui f^+ et f^- peuvent être définies comme la partie gauche et droite de la dérivée donnée en Equation II.C.9. Ainsi suivant la direction de transfert d'électrons, on peut avoir trois types de fonctions de Fukui. Dans l'approximation de différence finie elles sont données par^[43]:

Equation II.C.10
$$f^{+}(\vec{r}) = r_{N+1}(\vec{r}) - r_{N}(\vec{r})$$

pour des attaques nucléophiles

Equation II.C.11
$$f^{-}(\vec{r}) = r_{N}(\vec{r}) - r_{N-1}(\vec{r})$$

pour des attaques électrophiles

Equation II.C.12

$$f^{0}(\vec{r}) = [r_{N+1}(\vec{r}) + r_{N-1}(\vec{r})]/2$$

pour des attaques radicalaires

où r_{N+1} , r_N , et r_{N-1} sont les densités électroniques pour la molécule avec une charge négative, neutre et positive, toutes ayant la même structure géométrique.

⁵³ R.G. Pearson, *J. Chem. Educ. Soc.*, **1986**, <u>108</u>, 6109

⁵⁴ K. Fukui, *Science*, **1982**, <u>217</u>, 747

⁵⁵ R.G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, <u>106</u>, 4049

⁵⁶ W. Yang, R.G. Parr, R. Pucci, *J. Chem. Phys.*, **1984**, <u>81</u>, 2862

⁵⁷ J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, *J. Phys. Rev. Lett.*, **1982**, <u>49</u>, 1691

La fonction de Fukui condensée est trouvée similairement, en prenant les approximations de différences finies des analyses de population de Mulliken, des atomes dans la molécule:

Equation II.C.13
$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N)$$

pour des attaques nucléophiles

Equation II.C.14
$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1)$$

pour des attaques électrophiles

Equation II.C.15 $f_k^0 = [q_k(N+1) + q_k(N-1)]/2$

pour des attaques radicalaires

où q_k est la charge brute de l'atome k dans une molécule. La fonction condensée de Fukui a été appliquée avec succès entre autre dans l'analyse de la basicité des amines par Yang et Mortier^[58].

(3) Mollesse globale et locale

Si m doit être constant en toute position d'un système chimique à l'équilibre, il n'en est pas de même pour h.

La notion de dureté amène celle de mollesse. Ces deux notions sont inséparables et reliées par leur inverse. S ou s(\vec{r}) représentent les symboles pour "softness" (mollesse), respectivement globale et locale.

S, la mollesse globale, est définie comme:

Equation II.C.16
$$S = \frac{1}{h}$$

.

Equation II.C.17
$$S = (\frac{\P N}{\P m})_{n(\vec{r})}$$

Equation II.C.18
$$S = \int s(r)dr$$

⁵⁸ W. Yang, W.J. Mortier, J. Am. Chem. Soc., **1986**, <u>108</u>, 5708

La mollesse locale d'une espèce est proportionnelle à $f(\vec{r})$:

Equation II.C.19
$$s(\vec{r}) = (\frac{\P r(\vec{r})}{\P m})_{V(\vec{r})} = f(\vec{r})S$$

d) Remarques générales

Il est intéressant de remarquer que les quantités introduites pour les calculs, soit la fonction de Fukui et la dureté locale, sont des quantités exactes de la théorie de la fonctionnelle de densité pour la théorie électronique; elles ne sont pas dépendantes d'une théorie de structure électronique de type particules indépendantes^[19]. En fait, elles sont définies sans faire référence aux orbitales.

La catalyse chimique peut aussi être présentée sous la forme d'un problème de réactivité. Dans ce cas les mêmes principes que ceux concernant deux molécules peuvent être appliqués. Une mollesse élevée va de pair avec un nombre élevé de fluctuations^[42]; les métaux, en général, sont considérés comme mous. La chemisorption et les réactions catalytiques sur des surfaces de métaux peuvent alors être considérées comme des réactions chimiques "molles-molles"^[42]. Des métaux différents auront des mollesses différentes, toutes élevées, mais pas infinies, comme le veut l'approximation de différence finie Equation II.C.7^[42].

2. Equations permettant l'obtention du tenseur de dureté chimique au niveau de résolution des orbitales moléculaires à partir de calculs de DFT standard

Les chimistes considèrent souvent les propriétés et le comportement chimique en tant que différentes parties d'une molécule (ex. atomes dans une molécule (AIM), groupes fonctionnels ou d'autres données d'intérêt structural d'AIM (atome appartenant au système σ , π)^[59]. Des caractéristiques importantes de tels fragments sont représentées par un ensemble de leurs propriétés de transfert de charges (ex. les paramètres de dureté et mollesse).

La plupart des calculs récents d'analyse de variation de charge ("charge sensitivity analysis") (CSA) pour de grands systèmes moléculaires (ex. catalyseurs) utilisent la résolution "atomes-dans-une molécule" (AIM).

La variation de charge ("charge sensitivity") (CS) des atomes dans une molécule représente des propriétés, rigides ou relaxées, diverses comme la dérivée du second ordre, en fonction soit des populations des électrons de AIM (dureté), soit des potentiels chimiques (mollesse) des AIM^[41, 60].

Le tenseur de dureté chimique peut être obtenu à différents niveaux de résolution: la résolution la plus fine provient d'une analyse au niveau des orbitales atomiques, une résolution de qualité moyenne d'une analyse au niveau des orbitales moléculaires, et finalement une résolution grossière d'une étude au niveau des fragments constitutifs d'une molécule.

Les orbitales normales (NoO, "Normal Orbital") diagonalisent le tenseur de dureté rigide approprié et représentent la fonction d'espace indépendante (découplée) des canaux de déplacement de la population électronique dans des systèmes moléculaires.

⁵⁹ R.F. Nalewajski, *Acta Phys. Polon.*, **1990**, <u>A 77</u>, 817

⁶⁰ R.F. Nalewaski, J. Korchowiec, *J. Mol. Catal.*, **1990**, <u>54</u>, 324

a) Théorème de Janak et dureté chimique

En DFT l'expression de la première dérivée de l'énergie totale *E* d'un système, par rapport au nombre d'occupation n_i de la *i*ème orbitale moléculaire, est indépendante de la forme de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation. Elle devient très simple si les orbitales à un électron sont orthonormées; selon le théorème de Janak^[61], on a en effet:

Equation II.C.20
$$\frac{||E|}{||n|} = e$$

où ϵ_i est l'énergie de la *i*ème orbitale.

L'énergie totale *E* dépend des nombres d'occupations de toutes les orbitales moléculaires *N*, sa différentielle étant:

Equation II.C.21
$$dE = \sum_{i=1}^{N} \frac{\P E}{\P n_i} dn_i = \sum_{i=1}^{N} e_i dn_i$$

Dans l'hypothèse d'orbitales moléculaires orthonormées, et dans le cas d'un potentiel extérieur constant v(r), la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport aux nombres d'occupations des orbitales correspond aux éléments du tenseur de dureté. Ces derniers sont définis, selon Teter^[62], en utilisant le théorème de Janak:

Equation II.C.22
$$h_{ij} = \frac{\P^2 E}{\P n_i \P n_j} \bigg|_{n(r)} = \frac{\P e_i}{\P n_j}$$

On a également:

Equation II.C.23
$$de_{i} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\P e_{i}}{\P n_{j}} dn_{j} = \sum_{j=1}^{N} h_{ij} dn_{j}$$

b) Evaluation des énergies des orbitales

Il est possible, grâce au théorème de Janak^[61], à partir de l'état fondamental et en connaissant les énergies des états de transition (différences d'énergies) (Equation II.C.21) d'estimer les énergies des orbitales (ou d'autres paramètres). De manière similaire, les éléments du tenseur de dureté (de dimension *NxN*) peuvent être tirés de l'Equation II.C.23. *N* correspond au nombre d'orbitales moléculaires totales prises en considération, soit 2 fois le nombres d'orbitales occupées; pour avoir une matrice carrée le nombre d'orbitales virtuelles (*m*) est donc identique au nombre d'orbitales occupées (*k*).

⁶¹ J.F. Janak, *Phys. Rev. B*, **1978**, <u>B 18</u>, 7165

⁶² M. Teter, *Phys.Rev. B*, **1993**, <u>B 48</u>, 5031

Figure II.C.1



où gs est l'état fondamental du système

 D_n correspond à la variation d'une fraction d'électron. Comme les indices *m* et *k* sont compris chacun entre 1 et *N*/2, et que *i* est compris entre 1 et *N*, 2**N*³/4 équations linéaires peuvent être obtenues pour N² inconnues (matrice *NxN*). La double variation de population, soit δ_1 et δ_2 , permet d'éviter la contrainte d'avoir *N*³4, liée au nombre d'inconnues (*N*²) par rapport au nombre d'équations disponibles (*N*³/4), en doublant ces dernières.

c) Diagonalisation du tenseur de dureté et obtention des orbitales normales

Le tenseur de dureté η , possède des vecteurs propres: gauches (*L*) et droits (*R*), qui le transforment en tenseur diagonal:

Equation II.C.24 $L^T h R = h^{N \circ O}$ avec $L^T R = 1$ et $R^T L = 1$

Les orbitales normales (NoO) $|j\rangle$ sont alors définies^[41] à partir de combinaisons linéaires des orbitales moléculaires (MO) $|y\rangle$. Les densités électroniques des orbitales normales, associées à la *m*-ième NoO: r_m^{NoO} , peuvent être obtenues à partir de celles des orbitales moléculaires, en accord avec le principe de superposition de la mécanique quantique:

Equation II.C.25
$$|j\rangle = |y\rangle R$$
 et $\Gamma_m^{NoO}(r) = \sum \Gamma_n^{MO}(r) L_m^T R_{nm}$

L'occupation des orbitales normales est définie à partir de la diagonale des éléments de la matrice P^{NoO}:

Equation II.C.26
$$P^{NOO} = L^T P^{MO} R \qquad tr P^{NOO} = tr P^{MO} = N$$

Nalewajski et Mrozek^[41] définissent les matrices des fonctions de Fukui (FF), moléculaires et normales, afin d'obtenir le tenseur de dureté "habillé" \tilde{h} :

Equation II.C.27

$$F^{\scriptscriptstyle MO} = \frac{1}{N} P^{\scriptscriptstyle MO} \quad \text{et} \qquad F^{\scriptscriptstyle NoO} = \frac{1}{N} P^{\scriptscriptstyle NoO} ,$$

$$\tilde{n}^{\scriptscriptstyle MO} = F^{\scriptscriptstyle MO} h F^{\scriptscriptstyle MO} \quad \text{et} \qquad \tilde{n}^{\scriptscriptstyle NoO} = F^{\scriptscriptstyle NoO} h^{\scriptscriptstyle NoO} F^{\scriptscriptstyle NoO}$$

Les expressions suivantes sont définies pour une interprétation via des vecteurs:

Equation II.C.28
$$F^{MO} \cong diag(P^{MO})/N \qquad F^{NOO} \cong \frac{1}{N}(P^{MO})R$$

La dureté globale \overline{h} peut être obtenue comme suit:

Equation II.C.29 **a)** $\overline{\Gamma} = F_{MO} h F_{MO}^{T}$ **b)** $\overline{\Gamma} = 1 \widetilde{h}^{MO} 1^{T}$ **c)** $\overline{\Gamma} = F_{NOO} h^{NOO} F_{NOO}^{T}$ **d)** $\overline{\Gamma} = 1 L \widetilde{h}^{NOO} R^{T} 1^{T}$

Un invariant pour le tenseur de dureté "habillé" réside dans sa trace: la valence de dureté "pondérée":

Equation II.C.30
$$\langle h \rangle \equiv tr \widetilde{h}^{NOO} = tr \widetilde{h}^{NOO} = \sum_{a}^{MO} F_{aa}^{MO} h_{aa}^{MO} F_{aa}^{MO} = \sum_{r,s}^{NOO} F_{rs}^{NOO} h_{rs}^{NOO} F_{rs}^{NOO}$$

où les indices de sommations a, r et s vont de 1 à N.

D'une façon générale, le tenseur de dureté chimique illustre les fluctuations possibles de la densité électronique associée à l'état fondamental d'un système moléculaire donné. La réactivité chimique n'est pas seulement due aux interactions des orbitales frontières, comme il est généralement admis, mais est la conséquence directe des canaux de redistribution de la densité des électrons entrant / sortant dans la molécule, aussi bien que des canaux de redistribution des électrons intra-moléculaires. Ces canaux, appelés orbitales normales, sont des combinaisons linéaires des orbitales moléculaires de la molécule donnée, et ne possèdent pas, en général, les propriétés de symétrie de la molécule elle-même.

Cette méthode pourrait être intéressante dans l'étude des réactions chimiques d'un système moléculaire, par la connaissance des canaux de redistribution, notamment dans des réactions catalytiques.

II.D. Description de la méthode KSCED

Une molécule peut se trouver dans divers environnements, comme dans différents solvants ou dans une zéolite. La mécanique quantique voit le système comme un tout et non pas comme une même molécule dans différentes matrices. Il y a donc une optique différente entre la vision de la chimie quantique et l'intuition du chimiste. Pour s'approcher de la conception de séparer une molécule de son environnement (partitionnement du système en sous-systèmes) il y a différentes possibilités:

- partition au niveau des fonctions d'onde (pseudo potentiels)^[63],
- partition au niveau de la matrice de densité ^[64],
- partition au niveau de la densité électronique, Gordon et Kim^[65] puis KSCED^[11].

⁶³ K. Morokuma, J. Chem. Phys., 1971, <u>55(3)</u>, 1236

⁶⁴ W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, <u>76</u>, 3168

Une stratégie pour étudier des systèmes de grande taille est la simplification des modèles avec une description en mécanique quantique (par exemple DFT) seulement d'une partie du système (par exemple le soluté, ou une molécule particulière comme le $Cr(CO)_6$ sur le dessin ci-après) tandis que l'autre partie (l'environnement tel le solvant ou une surface comme la surface de MgO(100) dans le dessin ci-après) est traitée de manière supermoléculaire. Cette approche implique la division du système en deux soussystèmes.



Schéma d'une division en sous-système d'une physisorption de Cr(CO)₆ (blanc) sur une surface MgO(100) (gris).

Comme la formulation DFT offre une image claire pour une partition de ses différents termes, elle est intéressante pour une telle approche. Cette formulation ne requiert pas de reparamétrisation pour les différents systèmes créés.

Pour la séparation des 2 sous systèmes au niveau d'interactions non covalentes, on peut espérer d'une telle approximation des résultats raisonnables.

L'approche DFT, basée sur l'utilisation d'une densité gelée pour l'environnement du système réagissant, selon les articles ^[66, 11] est décrite ici et abrégée KSCED ("Kohn Sham constrained electron density") ou quelque fois F-DFT ("frozen density functional theory").

1. Le potentiel effectif de la méthode KSCED

Divisons le système électronique global à *n* électrons en deux sous-systèmes comprenant, respectivement, n_1 et n_2 électrons; la densité totale $r(\vec{r})$ correspondant à $n = n_1 + n_2$ peut être écrite:

Equation II.D.1 $r(\vec{r}) = r_1(\vec{r}) + r_2(\vec{r})$

Si r₂[r] est pris comme une fonction donnée fixe, qui obéit à la contrainte

Equation II.D.2 $\int r_2(\vec{r}) dr = n - n_1$

⁶⁵ R.G. Gordon, Y.S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **1972**, <u>56</u>, 3122

⁶⁶ T.A. Wesolowski, A. Warshel, *J. Phys. Chem.*, **1993**, <u>97</u>, 8050

alors $r_1(\vec{r})$ est la densité qui minimise l'énergie du système total $E[r(\vec{r})]$ (en écriture simplifiée E[r]).

En suivant l'idée de la méthode Kohn-Sham, r_1 peut être exprimé selon:

Equation II.D.3
$$\Gamma_{1}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_{1}} j_{i}^{*} j_{i}$$

En revenant à l'énergie électronique déduite de l'équation de Schödinger associée

Equation II.D.4 $E^e = T[r] + V_{ne}[r] + V_{ee}[r]$

et en considérant un système d'électrons non interagissant, l'énergie cinétique T[r] devient $T_s[r]$ et la quantité définie comme E_{xc} , appelée énergie d'échange et de corrélation, contient la différence entre T[r] et $T_s[r]$, et la partie non "classique" de $V_{ee}[r]$. Ceci ne diffère pas de la DFT basée sur les équations de Kohn-Sham (DFT super-moléculaire).

Equation II.B.6
$$E_{xc} = T[r] - T_s[r] + V_{ee} - J[r]$$

J[r] comprend la partie "classique" de l'interaction électron-électron c'est-à-dire l'énergie coulombienne.

Donc:

Equation II.B.5
$$E^{e} = T_{s}[r] + V_{ne}[r] + J[r] + E_{xc}[r]$$

Lorsque l'on remplace $r(\vec{r})$ par $r_1(\vec{r}) + r_2(\vec{r})$, on exprime les différents termes comme:

Equation II.D.5
$$T_{s}[r] \equiv T_{s}[r_{1} + r_{2}] = T_{s}[r_{1}] + T_{s}[r_{2}] + T_{s}^{nadd}[r_{1}, r_{2}]$$

Equation II.D.6 $V_{ne}[r] = \sum_{n=1}^{n} \int \frac{Z_{n}r(r)}{|r-R_{n}|} dr = \sum_{n=1}^{n} \int \frac{Z_{n}r_{1}(r)}{|r-R_{n}|} dr + \sum_{n=1}^{n} \int \frac{Z_{n}r_{2}(r)}{|r-R_{n}|} dr$

Equation II.D.7

$$J[r] = \frac{1}{2} \int \int \frac{r(r)r(r')}{|r-r'|} dr dr' = \frac{1}{2} \int \int \frac{r_1(r)r_1(r')}{|r-r'|} dr dr' + \frac{1}{2} \int \int \frac{r_2(r)r_2(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \int \frac{r_1(r)r_2(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

Equation II.D.8 $E_{xc}[r] = E_{xc}[r_1 + r_2]$

L'énergie électronique totale devient alors:

Equation II.D.9
$$E^{e} = T_{s}[r_{1}] + T_{s}[r_{2}] + T_{s}^{nadd} [r_{1}, r_{2}] + V_{ne}[r_{1} + r_{2}] + J[r_{1} + r_{2}] + E_{xc}[r_{1} + r_{2}]$$
Ainsi, une densité dépendante de la fonctionnelle d'énergie cinétique $T[r_2]$ est utilisée pour $r_2(\vec{r})$, et un laplacien dépendant du système $r_1(\vec{r})$ relatif à $T_s[r_1]$ plus un terme non additif (*nadd*) dépendant de la fonctionnelle $T_s^{nadd}[r_1, r_2]$ est utilisé pour $r_1(\vec{r})$.

La résolution de la minimisation de

Equation II.D.10
$$\frac{dE}{dr} = 0$$

avec la contrainte

Equation II.B.2
$$\int r(\vec{r}) d\vec{r} = n$$
 (page 11)

passe classiquement par les multiplicateurs de Lagrange et l'équation d'Euler. La résolution de ce système peut être obtenue de façon analogue à la méthode Kohn-Sham originale en résolvant:

Equation II.D.11
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{\text{KSCED}}(r(\vec{r}))\right]_i = e_i j_i$$
 $i=1, 2 ... n_1$

où le nouveau potentiel effectif $V_{\rm eff}^{\rm KSCED}(\vec{r}\,)$ est donné par

Equation II.D.12

$$V_{eff}^{KSCED}(r(\vec{r})) = V_{eff}^{KS}(r(\vec{r})) + \frac{dT_{s}^{nadd}[r_{1}, r_{2}]}{dr_{1}(\vec{r})} = \frac{dV_{ne}}{dr_{1}(\vec{r})} + \frac{dJ_{ee}}{dr_{1}(\vec{r})} + \frac{dE_{xc}}{dr_{1}(\vec{r})} + \frac{dT_{s}^{nadd}[r_{1}, r_{2}]}{dr_{1}(\vec{r})}$$

On peut écrire la dérivée variationnelle $dT_s[r]/dr_1(r)$ comme

Equation II.D.13
$$\frac{\mathrm{d}T_{s}[r]}{\mathrm{d}r_{1}(\vec{r})} = \frac{\mathrm{d}T_{s}[r_{1}+r_{2}]}{\mathrm{d}r_{1}(\vec{r})} = \frac{\mathrm{d}T_{s}[r_{1}]}{\mathrm{d}r_{1}(\vec{r})} + \frac{\mathrm{d}T_{s}^{nadd}[r_{1},r_{2}]}{\mathrm{d}r_{1}(\vec{r})}$$

Le potentiel effectif, $V_{eff}^{KSCED}(r(\vec{r}))$, peut être défini de manière locale puisque ce potentiel dépend de la densité électronique totale $r(\vec{r})$ et ne dépend pas de la façon dont cette densité est représentée. Cependant, l'énergie cinétique ne peut être représentée comme en DFT classique tant que la fonction d'onde qui correspond au système entier (solvant plus soluté, adsorbant plus adsorbé) n'est pas connue.

A la place de résoudre le problème à *n* électrons, il est maintenant possible de résoudre un problème à n_1 (une partie sur tout *n*) électrons ($n_1 < n$) avec le potentiel effectif modifié.

Ainsi, une nouvelle méthode pour calculer une densité électronique approchée de l'état fondamental de molécules interagissantes est obtenue. La densité électronique de la super-molécule est obtenue en utilisant une procédure itérative. A chaque étape, la densité électronique d'une partie de la super-molécule est calculée en utilisant les équations de Kohn-Sham introduites précédemment avec une densité électronique gelée. Ces équations contiennent des termes représentant le couplage entre la densité électronique gelée et relaxée. Les termes de couplage impliquent également une nouvelle fonctionnelle,

appelé énergie cinétique non-additive, qui n'est pas présente dans la méthode originale de Kohn-Sham, et dont la forme analytique "first-principle" n'est pas connue actuellement. Une forme analytique de cette fonctionnelle dérivée de la théorie de Thomas-Fermi^[22, 23] et de Perdew-Wang^[31] est examinée.

2. La fonctionnelle d'énergie cinétique

Dans le schéma KSCED^[66] le nombre d'électrons traités explicitement dans le système est réduit de $n \ge n_1$.

Une forme analytique très simple de $T^{nadd}[r_1, r_2]$ peut être obtenue en appliquant la théorie originale de Thomas-Fermi, dans laquelle l'énergie cinétique dépend des valeurs locales de la densité électronique.

Equation II.D.14
$$T_s[r] \cong T_s^{TF}[r] = C_{TF} \int r^{5/3} d\vec{r}$$

où $C_{TF} = 3/10(3p^2)^{2/3}$. Dans ce cas, la fonctionnelle non-additive d'énergie cinétique est donnée par:

Equation II.D.15
$$T_{s}^{nadd(TF)}[r_{1},r_{2}] = C_{TF} \int \{(r_{1}+r_{2})^{5/3} - r_{1}^{5/3} - r_{2}^{5/3}\} d\vec{r}$$

La dérivée variationnelle correspondante est donnée par:

Equation II.D.16
$$\frac{\mathrm{d}T^{nadd(TF)}[r_1, r_2]}{\mathrm{d}r_1} = \frac{5}{3}C_{TF}[(r_1 + r_2)^{2/3} - r_1^{2/3}]$$

Une autre forme analytique de $T^{nadd}[r_1, r_2]$ peut être obtenue avec la fonctionnelle d'énergie cinétique contenant des termes qui dépendent également du gradient de densité électronique (Thomas-Fermi-Weizsaecker^[22, 23, 67]).

Equation II.D.17
$$T^{TEW}[r] = T^{TE}[r] + \frac{1}{72} \int \frac{|\nabla r|^2}{r} d\vec{r}$$

La fonctionnelle d'énergie cinétique non-additive est maintenant donnée par:

Equation II.D.18
$$T^{nadd(TFW)}[r_1, r_2] = T^{nadd(TF)}[r_1, r_2] + T^{nadd(W)}[r_1, r_2]$$

où

Equation II.D.19
$$T^{nadd(W)}[r_1, r_2] = -\frac{1}{72} \int \frac{|r_1 \nabla r_2 + r_2 \nabla r_1|^2}{(r_1 + r_2)r_1 r_2} d\vec{r}$$

⁶⁷ C.F. von Weizsacker, Z. Physik, 1935, <u>96</u>, 431

alors que la dérivée variationnelle correspondante est donnée par:

Equation II.D.20
$$\frac{\mathrm{d}T^{nadd(TFW)}[r_1, r_2]}{\mathrm{d}r_1} = \frac{\mathrm{d}T^{nadd(TF)}[r_1, r_2]}{\mathrm{d}r_1} + \frac{\mathrm{d}T^{nadd(W)}[r_1, r_2]}{\mathrm{d}r_1}$$

où

Equation II.D.21

$$\frac{\mathrm{d}T^{nadd(W)}[r_{1},r_{2}]}{\mathrm{d}r_{1}} = -\frac{1}{72} \left\{ \frac{\left|\nabla(r_{1}+r_{2})\right|^{2}}{(r_{1}+r_{2})^{2}} - \frac{\left|\nabla r_{1}\right|^{2}}{r_{1}^{2}} - 2\frac{\nabla^{2}(r_{1}+r_{2})}{(r_{1}+r_{2})} - 2\frac{\nabla^{2}r_{1}}{r_{1}} \right\}$$

Ainsi la fonctionnelle d'énergie cinétique, pour des densités d'électrons variant lentement, peut être représentée par une expansion du gradient ^[68]

Equation II.D.22
$$T[r] = \int \{t_0 + t_2 + t_4 + ...\} d\vec{r}$$

où

Equation II.D.23
$$t_0 = \frac{p^{4/3} 3^{5/3}}{10} r^{5/3} = C_F r^{5/3}$$

Equation II.D.24

$$t_2 = \frac{1}{72} \frac{|\nabla r|^2}{r}$$

د ،

Equation II.D.25
$$t_{4} = \frac{(3p^{2})^{-2/3}}{540} r^{1/3} \left\{ \left(\frac{\nabla^{2} r}{r} \right)^{2} - \frac{9}{8} \frac{\nabla^{2} r}{r} \left[\frac{|\nabla r|}{r} \right]^{2} + \frac{1}{3} \left[\frac{|\nabla r|}{r} \right]^{4} \right\}$$

Le premier terme t_0 conduit à la fonctionnelle T^{TF} , qui donne une valeur moyenne de l'énergie cinétique pour la densité électronique uniforme. Le second terme (t_2) a été introduit par Weizsaecker ^[67].

Une autre stratégie consiste à supposer que la forme analytique de l'énergie cinétique est le produit du terme Thomas-Fermi et d'un facteur d'amplification dépendant du gradient $[F(s_s)]$

Equation II.D.26
$$T_{s}^{app}[r] = 2^{2/3} C_{F} \sum_{s} \int r_{s}^{5/3} F(s_{s}) d\vec{r}$$

σ = α, β.

⁶⁸ D.A. Kirzhnits, *Sov. Phys. JETP*, **1957**, <u>5</u>, 64, C.H. Hodges, *Can. J. Phys.*, **1973**, <u>51</u>, 1428

La forme analytique du facteur d'amplification ou facteur multiplicatif F(s) est le même que dans la fonctionnelle d'échange correspondante, par exemple pour PW91^[31]:

Equation II.D.27

$$F(s_{s}) \equiv F^{PW91} = \frac{1+0.19645s_{s} \sinh^{-1}(bs_{s}) + [0.2743 - 0.1508 \exp(-100s_{s}^{2})]s_{s}^{2}}{1+0.19645s_{s} \sinh^{-1}(bs_{s}) + 0.0045s_{s}^{4}}$$

Equation II.D.28

$$\frac{dT_{s}^{nadd}[r_{1}, r_{2}]}{dr_{1}} = \frac{dT_{s}[r_{1} + r_{2}]}{dr_{1}} - \frac{dT_{s}[r_{1}]}{dr_{1}} - \frac{dT_{s}[r_{2}]}{dr_{1}} = \frac{dT_{s}[r]}{dr}\Big|_{r=r_{1}+r_{2}} - \frac{dT_{s}[r]}{dr}\Big|_{r=r_{1}}$$

Les termes $\frac{dT_s[r]}{dr}$ sont donnés par

Equation II.D.29

$$\frac{\mathrm{d}T[r]}{\mathrm{d}r} = \frac{5}{3}C_{\pi r}r^{2/3}F(x) - \frac{5}{3}C_{\pi r}r^{2/3}xF'(x) + \frac{4}{3}C_{\pi r}r^{2/3}x^{2}F''(x) - \frac{F'(x)}{x}\frac{\nabla^{2}r}{r} + (\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\nabla_{i}r\nabla_{j}\nabla_{j}r\nabla_{j}r\nabla_{j}r)\frac{r^{1/3}}{|\nabla r|^{3}}F'(x) + (\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\nabla_{i}r\nabla_{i}\nabla_{j}r\nabla_{j}r)\frac{r^{1/3}}{|\nabla r|^{3}}xF''(x)$$

оù

Equation II.D.30
$$x = \frac{|\nabla r_s|}{r^{4/3}}$$

L'approche KSCED suit la philosophie d'une méthode hybride quantique-classique mais où la partie classique serait en fait une densité électronique gelée. Ceci permet de restreindre le traitement DFT explicite à une partie du système seulement, pendant que les effets de la seconde partie (solvant ou surface par exemple) sont représentés par un potentiel effectif qui est cependant défini rigoureusement en terme de densité électronique considérée.

En suivant une hypothèse implicite d'un traitement par un potentiel effectif, la densité électronique du deuxième sous-système (le solvant ou une surface) sera gardée constante. Une telle approximation reflète le fait que la densité des électrons du système 2 est approximativement connue et que la solution de la valeur propre du problème pour le système entier n'est pas essentielle. Dans ce cas, on peut restreindre le traitement DFT explicite au système 1 tandis que la contribution du système 2 est traitée comme un potentiel effectif.

La dénomination pour un tel système est KSCED ou KSCED(1) si l'on passe successivement à des cycles gelés-dégelés respectivement de la surface et de la molécule adsorbée ou plus justement de r_2 et r_1 . Chaque cycle aura alors un incrément de 1: KSCED(2)...KSCED(k).

3. Résolution pratique: procédé autocohérent

Le procédé utilisé pour trouver les solutions est un processus itératif (*k*) successif autocohérent (SCF). Une densité initiale $r_{1,k=1}(r)$ permet de déterminer $v_{eff(k=1)}$ avec:

Equation II.D.31

$$V_{eff}^{KSCED} = \frac{d[V_{ne} + J_{ee} + E_{xc} + T_{s}^{nadd}[r_{1}, r_{2}]]}{dr_{1}} = \frac{dV_{ne}}{dr_{1}(r)} + \frac{dJ_{ee}}{dr_{1}(r)} + \frac{dE_{xc}}{dr_{1}(r)} + \frac{dT_{s}^{nadd}[r_{1}, r_{2}]}{dr_{1}(r)}$$

Equation II.D.32

$$v_{eff}^{KSCED} = \sum_{n=1}^{n} \int \frac{Z_n r_1(r)}{|r - R_n|} dr + \int \frac{r_1(r')}{|r - r'|} dr' + \int \frac{r_2(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{dE_{xc}[r_1 + r_2]}{dr_1(r)} + \frac{dT_s^{nadd}[r_1, r_2]}{dr_1(r)}$$

où $r_2(r)$ est repris d'une densité gelée; soit obtenue d'un précédent calcul, v_{eff}^{KCSED} permet de définir une nouvelle densité $r_{(k+1)}$ en résolvant les N_1 équations à un électron:

Equation II.D.33
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{KSCED}(r)\right]\mathbf{f}_i = \mathbf{e}_i\mathbf{f}_i$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie e_i c'est à dire que les fonctions propres f_i et les valeurs propres e_i soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent r (*k*-1).

III. Tenseur de dureté chimique, basé sur la DFT, pour la molécule H₂O

Pour effectuer les calculs qui serviront à la détermination du tenseur de dureté, le programme ADF 2.0.1^[69] a été utilisé. Plusieurs modèles du potentiel d'échange et de corrélation sont proposés de manière standard avec le programme pour résoudre les équations à un électron de Kohn-Sham. Afin de préserver la symétrie du tenseur un potentiel local, c'est à dire où les propriétés électroniques sont déterminées en appliquant localement les relations appropriées à un système homogène, doit être appliqué; dans ce cas X α avec α =0.7 et SVWN^[27] ont été choisis. Afin de considérer tous les niveaux d'énergies de la molécule, les bases utilisées doivent être à coeur non gelé, ce qui va nécessiter quelques modifications des bases standards distribuées avec ce logiciel.

Les fonctions de bases utilisées avec ADF sont communément appelées "Slater Type Orbitals" (STOs). Un ensemble de bases peut, approximativement, être considéré par sa taille (simple, double ou triple zêta; avec ou sans polarisation) et par le niveau d'approximation du coeur gelé. Le programme ADF propose des fonctions de base à coeur non gelé, mais ces dernières ne sont pas accompagnées de leur base auxiliaire ou "fit". L'utilisation de fonction de base de type Slater implique des intégrales multicentres peu commodes lors de l'évaluation du potentiel Coulombien. Ce fait est remédié en employant un jeu de fonctions d'ajustages ("fit") auxiliaires. Comme les fonctions de base, les fonctions "fit" sont des fonctions exponentielles de type Slater centrées sur les atomes. La densité exacte, une somme de produits de fonctions de base, est alors approximée par une simple combinaison linéaire des fonctions "fit".

III.A. Les fonctions de bases utilisables avec le logiciel ADF

Les calculs de tenseurs de dureté exigent la prise en compte de la totalité des orbitales atomiques, et par là de ne pas avoir l'approximation du coeur gelé. Une étude succincte a donc été effectuée afin de savoir si les bases auxiliaires, des fonctions à coeur gelé, pouvaient être transférées aux fonctions de bases orbitalaires à coeur non gelé.

Les indices "nc" veulent dire "no-core" et correspondent aux bases à coeur non gelé construites avec le "fit" de la base à coeur gelé correspondante.

Une optimisation de géométrie de la molécule d'eau a été effectuée avec le programme ADF 2.0.1^[69], en mode "restricted" avec un potentiel local SVWN^[27], une précision de l'intégration numérique de 10^{-5.0} et un critère de convergence de 1^{-10⁻⁷} Hartree pour les bases IV, IVnc, V et Vnc (données en Annexe page 110). La longueur de liaison r_{OH} , l'angle θ_{HOH} ainsi que l'énergie de la molécule ont été reportés dans le tableau suivant où Δ indique la différence entre les bases à cœur gelé et non gelé.

⁶⁹ Amsterdam Density Functional (ADF), Version 2.0.1 et 2.3 pour Silicon Graphics Platforms, **1995** et **1997** Scientific Computing and Modelling

Table III.A.1

Molécule d'eau	IV	IVnc	V	Vnc	
r _{O-H}	0.9741	0.9743	0.9714	0.9719	
Δ	0.0	002	0.0005		
θ_{HOH}	104.4	104.4	105.1	105.0	
Δ	0	.0	0.1		
Energie	-14.787241	-14.784174	-14.884064	-14.876715	
Δ	0.00	3067	0.00735		

Optimisation en SVWN de la molécule d'eau pour différentes bases. Les distances sont données en Angström, les angles en degrés et les énergies en électronvolts.

La comparaison entre les bases IV et V donne:

Table III.A.2

Molécule d'eau	Δ (IV-V)	Δ (IVnc-Vnc)
r _{O-H}	0.0027	0.0024
θ_{HOH}	0.7339	0.6301
Energie	-0.096823	-0.092541

Différence entre les coordonnées de la molécule d'eau optimisée en SVWN pour un jeu de base similaire.

L'écart entre une base à cœur gelé et non gelé, tant du point de vue géométrique qu'énergétique, est faible. L'assemblage des fonctions zêta pour des atomes à cœur non gelé avec les "fit" des fonctions à cœur gelé est considéré comme satisfaisant. Toutefois, afin de minimiser les sources d'erreur, la base Vnc a été utilisée pour la suite des calculs.

III.B. Application numérique du théorème de Janak et tenseur de dureté pour la molécule d'eau

Les calculs ont été faits avec le programme ADF 2.0.1, en mode "restricted" (équivalence de la partie spatiale des orbitales) avec un potentiel local X α (la valeur de α est celle par défaut, soit 0.7), une précision de l'intégration numérique de 10⁻⁵ (défaut 10⁻³) et un critère de convergence de 1.10⁻⁷. Les fonctions orbitalaires de base pour l'oxygène et l'hydrogène, cœur non gelé, sont de type triple zêta, avec les fonctions d'ajustage appartenant aux fonctions de cœur gelé respectivement de l'oxygène IV/O.1s et de l'hydrogène V/H.

Les calculs des états de transition ont été effectués pour une géométrie de l'état fondamental de la molécule d'eau optimisée au préalable en X α (r_{OH}=0.9740 Å, θ_{HOH} =104.7°). La variation de population doit être infinitésimale par rapport à l'état fondamental (même espèce chimique et même géométrie)^[40], mais doit cependant mener à des énergies suffisamment différentes pour ne pas se trouver dans le bruit de fond numérique des calculs. Elle a été fixée comme étant égale à 0.001 et 0.002 électron. L'Equation II.C.23 a été appliquée, avec un nombre d'occupation égal à deux pour les orbitales moléculaires occupées non touchées par la variation de population.

Energies des orbitales de la molécule: à l'état fondamental e_i^o et d'après le théorème de Janak ϵ_i en [eV]:

Table III.B.1

niveau d'énergie	Orbitales occupées			ées		Orbitales virtuelles				
niveau a energie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
énergie e [°]	-507.106	-24.111	-12.211	-8.412	-6.384	-0.093	1.861	6.695	7.089	9.416
énergie estimée $\epsilon_{\rm i}$	-507.2235	-24.1595	-12.2568	-8.4605	-6.4321	-0.1531	1.7025	6.6924	7.0738	9.3956
déviation	0.118	0.049	0.046	0.049	0.048	0.06	0.158	0.003	0.015	0.02

Niveau énergétique des orbitales de la molécule d'eau optimisée en X α (r_{OH}=0.9740 Å, θ_{HOH} =104.7°) et avec une soustraction-addition d'une fraction de 0.001 et 0.002 électron.

L'erreur auquel on s'attend est de l'ordre de 0.1 eV qui est la déviation obtenue pour l'orbitale de la plus basse énergie entre l'état fondamental de la molécule d'eau obtenue de manière standard et après application du théorème de Janack.

Comme pour des raisons numériques le nombre d'orbitales virtuelles considérées correspond au nombre d'orbitales occupées, le tenseur de dureté pour la molécule d'eau est carré et de dimension 10x10:

Table III.B.2

n			Orbit	ales occu	ipées			Orbit	ales virtu	lelles	
1		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	1	73.5333	13.8667	12.5333	12.8667	12.8667	7.5333	7.5333	9.2000	8.8667	9.5333
Orbitales	2	13.8667	13.5333	12.2000	11.8667	11.8667	7.0000	7.0000	9.6667	9.6667	9.0000
occupées	3	12.9333	12.2667	12.2667	11.6000	11.6000	7.0000	7.0000	9.6667	9.6667	8.3333
	4	13.0667	12.0667	11.4000	12.4000	11.4000	6.5333	7.2000	8.8667	8.5333	9.2000
	5	13.4000	12.7333	11.4000	11.4000	12.4000	6.5333	6.5333	8.5333	8.8667	8.8667
	6	7.1333	7.1333	7.1333	6.8000	6.4667	3.3333	3.6667	5.3333	5.3333	6.0000
Orbitales	7	6.8000	6.8000	6.8000	6.1333	6.1333	2.1333	1.8000	5.1333	4.8000	5.8000
virtuelles	8	8.7333	8.7333	8.7333	7.7333	8.0667	4.7333	4.7333	6.7333	6.7333	7.0667
	9	9.2000	9.2000	9.2000	8.8667	8.8667	5.2000	5.2000	7.2000	6.8667	6.8667
	10	9.1333	8.8000	8.1333	8.8000	8.1333	5.2000	5.2000	6.8667	6.8667	6.8667

Tenseur de dureté pour la molécule d'eau optimisée en X α (r_{OH}=0.9740 Å, θ_{HOH} =104.7°) et avec une variation du nombre d'électron de 0.001 et 0.002.

Comme le tenseur de dureté chimique n'est pas exactement symétrique, avec une déviation prépondérante dans les niveaux des orbitales virtuelles, il a été rendu symétrique en moyennant simplement les termes non diagonaux:

Equation III.B.1

 $Y_{ij} = (X_{ij} + X_{ji})/2$

Selon l'Equation II.C.24, la matrice h symétrique a été diagonalisée à l'aide de la routine DGEEV de la base de donnée LAPACK^[70] pour Fortran 77, pour obtenir les valeurs et vecteurs propres R suivant:

Table III.B.3

niveau d'énergie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Valeurs propres (h ^{Noo} _{ii})	106.922	42.1729	-2.5903	1.4142	1.4802	-0.6286	0.5882	-0.2891	0.7142	-0.0511

Valeur propre de h_{i}^{Noo} pour la molécule d'eau optimisée en X α (r_{OH} =0.9740 Å, θ_{HOH} =104.7°) et avec une variation du nombre d'électron de 0.001 et 0.002.

Table III.B.4

Vecteurs	1	2	3	4	5	6	7	Q	0	10
propres R	1	2	5	4	5	0	ľ	0	9	10
1	0.6962	0.7175	-0.0031	-0.0176	-0.0050	0.0053	-0.0068	0.0086	-0.0024	-0.0010
2	0.3002	-0.2798	-0.0992	0.2964	-0.2645	-0.0774	0.7369	0.0083	-0.3335	0.0603
3	0.2846	-0.2794	-0.2500	-0.2432	-0.4189	-0.3925	-0.0881	-0.2116	0.5794	0.0399
4	0.2828	-0.2667	-0.0660	0.0583	0.6958	0.2757	0.2456	0.0122	0.4649	-0.0664
5	0.2834	-0.2626	-0.0107	0.7162	-0.0570	0.0644	-0.5491	-0.1151	-0.0869	-0.0896
6	0.1619	-0.1562	0.4215	-0.1581	0.0240	0.1772	-0.0774	-0.3392	-0.0903	0.7652
7	0.1563	-0.1479	0.7929	-0.0638	0.0690	-0.4123	0.0277	0.1251	0.0126	-0.3602
8	0.2082	-0.2163	0.0262	-0.4211	-0.2066	0.5535	-0.0737	-0.3022	-0.2350	-0.4805
9	0.2130	-0.2256	-0.0038	-0.1736	-0.1901	0.2326	-0.1703	0.8483	0.0032	0.1864
10	0.2113	-0.2116	-0.3408	-0.3159	0.4277	-0.4450	-0.2149	-0.0073	-0.5157	0.0384

Vecteur propre R pour la molécule d'eau optimisée en X α (r_{OH}=0.9740 Å, θ_{HOH} =104.7°) et avec une variation du nombre d'électron de 0.001 et 0.002.

A partir du tenseur de dureté chimique, la dureté globale peut être obtenue selon différentes méthodes et comparée à la valeur expérimentale.

III.C. Dureté globale de la molécule d'eau

La dureté chimique, également appelé dureté globale, peut être définie en partant du tenseur de dureté par:

Equation II.C.29 (a)
$$\overline{h} = F_{MO} h F_{MO}^{T}$$
 (b) $\overline{h} = 1 \overline{h}^{MO} 1^{T}$ (c) $\overline{h} = F_{NOO} h^{NOO} F_{NOO}^{T}$ (d) $\overline{h} = 1L \overline{h}^{NOO} R^{T} 1^{T}$

ou, dans une approximation de différence finie, exprimée comme:

Equation II.C.7
$$\overline{h} \cong (I - A)$$

⁷⁰ LAPACK Users' Guide, Third Edition., E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen, Society for Industrial and Applied Mathematics, **1999**, Philadelphia, PA

Avec une approximation de différence finie, les valeurs obtenues pour l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et la dureté sont données dans le tableau suivant:

Table III.C.1

H ₂ O	Expérimentales [eV]	Calculées [eV]
énergie d'ionisation	12.6 [réf. 71]	12.9
affinité électronique	-6.4 [réf. 72]	-2.1
dureté (Equation II.C.7)	19.0	15.0

Energie d'ionisation et affinité électronique pour la molécule d'eau optimisée en $X\alpha$ (r_{OH} =0.9740 Å, θ_{HOH} =104.7°).

La dureté globale obtenue selon les équations retranscrites ci-avant est reproduite dans le tableau ci-après pour la molécule d'eau:

Table III.C.2

Dureté [eV]	Expérimentale:	19.0 eV
Equation II.C.29	a)	b)
(MO)	14.9	14.9
Equation II.C.29	c)	d)
(NoO)	14.8	14.9

Dureté pour la molécule d'eau optimisée en X α (r_{OH}=0.9740 Å, θ_{HOH} =104.7°) et avec une variation du nombre d'électron de 0.001 et 0.002.

L'accord entre les valeurs expérimentales et celles données par les Equation II.C.29 (page 27) n'est pas excellent: les calculs ont été effectués avec des fonctions de bases non optimisées (fonctions orbitalaires pour des atomes avec un cœur non gelé auxquelles a été ajouté le "fit" des atomes avec un cœur gelé). Par ailleurs il existe des imprécisions dues aux procédures d'intégration. L'erreur sur les résultats ne devrait pas dépasser les 0.1 eV, ce qui correspond à la variation maximale entre les niveaux d'énergie de la molécule à l'état fondamental e_i^o et e_i , d'après le théorème de Janak.

La trace du tenseur de dureté habillé est un invariant et a été calculé à:

Table III.C.3

Equation II.C.30: <i>tr</i> ົn [∞]	5.0
Equation II.C.30: tr∩̃ ^{∞o}	5.0

Trace du tenseur de dureté pour la molécule d'eau optimisée en X α (r_{OH}=0.9740 Å, θ_{HOH} =104.7°) et avec une variation du nombre d'électron de 0.001 et 0.002.

⁷¹ Handbook of Chemistry, **1995**, 75th edition

⁷² R.G. Pearson, *J. Chem. Educ. Soc.*, **1987**, <u>64</u>, 561

III.D. Dureté globale, variations des conditions de calculs

Les calculs ^[73] ont été effectués avec le programme ADF 2.0.1^[69], en mode "unrestricted" (on lève l'équivalence de la partie spatiale des orbitales) avec différentes fonctions de densité (SVWN, X α où la valeur de α est celle par défaut, soit 0.7), différentes corrections de gradients (Becke-Perdew^[29, 30], PW91^[31]), une précision de l'intégration numérique de 10⁻⁶ et un critère de convergence de 10⁻⁷ Hartree. Les fonctions orbitalaires de bases pour l'oxygène et l'hydrogène, cœur non gelé, sont de type triple zêta, avec les fonctions d'ajustage appartenant aux fonctions de cœur gelé respectivement de l'oxygène V/O.1s et de l'hydrogène V/H.

La dureté chimique, définie par

Equation II.C.29 a) $\overline{h} = F_{MO} h F_{MO}^{T}$

ou par une approximation de différence finie exprimée comme:

Equation II.C.7 $\overline{h} \cong (I - A)$

a été utilisée pour les valeurs obtenues dans le tableau où l'on a marqué les conditions de calculs, soit potentiel / variation d'électron appliquée.

Table III.D.1

condition de calcul	Energie	Affinité	Dureté	Calcul
unité: [eV]	d'ionisation	électronique	Equation II.C.7	Equation II.C.29
Exp.	12.6 ^(réf. 71)	-6.4 ^(ref. 72)	19.0	-
X-alpha//10 ⁻³	12.8	-2.0	14.8	14.85
SVWN/10 ⁻²	13.8	-1.4	15.2	14.87
SVWN/10 ⁻³	13.8	-1.4	15.2	14.75
SVWN/10 ⁻⁴	13.8	-1.4	15.2	15.33
BP/10 ⁻³	13.8	-1.4	15.2	14.84
PW91/10 ⁻³	13.5	-1.3	14.8	15.03

Energie d'ionisation, affinité électronique et dureté pour une molécule d'eau préalablement optimisée dans le potentiel mentionné.

Bien qu'une légère amélioration dans la symétrie du tenseur h soit observée pour la variation de population 0.001, l'accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées à l'aide des différentes méthodes n'est pas excellent. Les calculs ont été effectués avec des fonctions de base non optimisées (fonctions orbitalaires pour les atomes avec un coeur non gelé auxquelles a été ajouté le « fit » des atomes avec un coeur gelé).

III.E. Amélioration du modèle

Les variations d'énergie d'ionisation et d'affinité électronique se compensent tant pour les calculs avec différents potentiels utilisés que pour ceux avec différentes fractions d'électrons appliquées. L'énergie d'ionisation est toujours légèrement supérieure à la valeur expérimentale et l'affinité électronique est trop faible par rapport à celle déterminée expérimentalement. La dureté calculée par une approximation de différence finie se retrouve toute à 15.1 +/- 0.2 eV soit une erreur de 21%. La dureté calculée à l'aide de

⁷³ note de Christian Donzel

l'équation Equation II.C.29 a) (page 27) est trop basse puisque elle se situe aux alentours de 15.95 eV et qu'expérimentalement elle est de 19.0 eV. La différence des énergies des orbitales à l'état fondamental et obtenu d'après le théorème de Janak (Table III.B.1 page 37) est d'environ 0.1 eV. L'erreur sur les résultats ne devrait donc pas dépasser cette valeur. Afin d'améliorer ces résultats, il est nécessaire d'augmenter la température du système fondamental de zéro degré absolu à une température β^{-1} [^{74]}. Pour ce faire, les états perturbés sont construits par la soustraction ou l'addition de petites fractions de charge dans les orbitales respectivement occupées et virtuelles. La dureté globale de l'eau (h) vaut alors 10.2 eV [^{75]}.

⁷⁴ M.G. Grigorov, J. Weber, N. Vulliermet, H. Chermette, J.M.J. Tronchet, *J. Chem. Phys.*, **1998**, <u>108</u>(21), 8790

⁷⁵ M.G. Grigorov, *thèse de doctorat*, **1999**, Genève Sc. 3085

IV. Résultats DFT pour la molécule de Cr(CO)₆ et pour l'adsorption du CO sur la surface MgO(100)

Le chrome hexacarbonyle, Cr(CO)₆, est sans doute le composé organo-chromé le plus important^[76]. C'est un complexe volatil stable à l'air possédant une haute symétrie, ce qui en a fait le sujet de nombreuses études de propriétés spectroscopiques, physiques et de détermination de paramètres théoriques. Le chrome hexacarbonyle, complexe octaédrique *d*⁶, est utilisé comme matériel de départ pour pratiquement tous les composés carbonyles de chrome, ainsi que dans un grand nombre d'autres espèces de chrome (0).

Une étude expérimentale de l'interaction de $Cr(CO)_6$ avec différents films cristallins de MgO a été effectuée par Heiz et Vanolli^[14] à l'Institut de physique expérimentale de l'Université de Lausanne. L'intérêt est la différence de comportement d'adsorption du $Cr(CO)_6$ avec la surface non polaire MgO(100) et la surface polaire MgO(111). Pour caractériser le nombre de sites de liaison et pour estimer l'énergie de liaison de la molécule $Cr(CO)_6$ avec le cristal MgO, Heiz et Vanolli ont utilisé la spectroscopie TDS ("thermal desorption spectroscopy"). La forme du pic majeur de désorption, situé à 166 K (0.014 eV), est caractéristique d'une interaction de physisorption, c'est à dire d'une interaction faible du $Cr(CO)_6$ avec la surface. La spectroscopie infrarouge à transformer de Fourrier (FT-IR) a été utilisée pour l'obtention des informations vibrationnelles de la molécule adsorbée. En particulier le changement de la fréquence de vibration du CO suivant les différents films de MgO, et les différents pourcentages de recouvrement de la surface, ont été étudiés. Un pic unique à 2042 cm⁻¹ (2043.7 cm⁻¹ pour la molécule libre) suggère que la symétrie de la molécule adsorbée n'est pas changée lors de l'adsorption. Donc l'interaction du Cr(CO)₆ avec MgO(100) est faible et la symétrie du Cr(CO)₆ lors de l'adsorption n'est pas perturbée, car il y a seulement une bande IR dans la région de vibration du CO. Cette bande a été attribuée au mode triplement dégénéré T_{1u} du Cr(CO)₆ octaédrique.

La spectroscopie à désorption thermique (TDS) du $Cr(CO)_6$ déposé sur MgO(100) et MgO(111) montre l'existence de deux sites principaux d'adsorption ^[96]: à environ 170 K et 250 K (0.015 eV et 0.022 eV). Le comportement est qualitativement similaire pour les deux faces de MgO. Ces deux pics de désorption ont un rapport $Cr^+/Cr(CO)_6^+$ variant de 7 à 8, pour les deux surfaces, ce qui est similaire à la valeur de la molécule intacte et donc ce qui signifie que $Cr(CO)_6$ se désorbe moléculairement de ces deux surfaces.

Différents essais sur la molécule de $Cr(CO)_6$ ont été effectués puis, comme l'adsorption de cette molécule sur la surface MgO(100) génèrerait des calculs trop importants, l'adsorption d'une molécule de moindre taille, le CO, sur la surface MgO(100) a été prise en considération.

IV.A. Détails numériques

L'approche retenue est celle de la DFT et les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel ADF 2.0.1^[69] développé par Baerends et Ellis^[77]. Te Velde et Baerends^[78] ont développé les procédures d'intégration numérique.

⁷⁶ *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Volume <u>3</u>, Editors E. W. Abel, G. A. Stone and G. Wilkinson (Pergamon, **1982**) chapitre 26.1 (*"Chromium Compounds with* h*1 Carbon ligands"* S.W. Kirtley, page 783)

⁷⁷ E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.*, **1973**, <u>2</u>, 41

⁷⁸ G. te Velde, E.J. Baerends, *Comput. Phys.*, **1992**, <u>99</u>, 84

L'influence de l'expression de la fonctionnelle d'échange et de corrélation a été spécialement étudiée. Dans l'approximation de la densité locale (LDA, "local density approximation") l'énergie d'échange et de corrélation est supposée similaire à celle d'un gaz d'électrons homogènes. VWN, où la formulation est donnée par Vosko, Wilk and Nusair^[27] inclut une approximation pour l'énergie de corrélation. Une extension non-locale (ou correction par gradient, GGA) peut être apportée à l'approximation de densité locale. Différents termes de corrections non locales ont été proposés pour les fonctions d'échange et de corrélation comme Becke^[32] pour la partie d'échange et Perdew^[30] pour la partie de corrélation (noté **BP** pour la suite), ou les formules de Perdew et Wang^[30] 1991 pour les deux parties (abrégé **PW91**).

Un modèle plus élaboré permettant d'introduire des corrections quasi-relativistes de l'Hamiltonien introduites par Snijders et col.^[79] (GGA + QR) ne sera pas utilisé ici. En effet selon les articles [80, 81] la contraction relativiste de la liaison M-CO pour les éléments de transition *3d* est négligeable. Ainsi, pour les complexes de chrome, il n'est pas nécessaire de faire les calculs au niveau relativiste.

Les fonctions de bases utilisées avec ADF sont de type^[82] Slater ("Slater Type Orbitals" STOs). Un ensemble de fonctions de base peut, approximativement, être considéré par sa taille (simple, double ou triple zêta; avec ou sans polarisation) et par le niveau d'approximation du coeur gelé. La numérotation de l à V correspond à un accroissement de la qualité (et de la taille) de la base considérée.

- Les appellations I correspondent à des bases minimales: simple zêta sans fonction de polarisation (SZ).
- Les bases appelées II peuvent être caractérisées par un ensemble de bases double zêta sans fonction de polarisation (DZ).
- Les ensembles de bases III sont des dérivés de 2 étendues par une fonction de polarisation (DZP).
- Celles appelées IV contiennent des bases triple zêta (TZ).
- Finalement les bases V sont des ensembles de bases étendues: triple zêta avec double fonction de polarisation (TZP).

Un ensemble de fonctions auxiliaires^[83], centrées sur tous les noyaux, a été utilisé pour ajuster la densité moléculaire et représenter les potentiels de Coulomb et d'échange à chaque cycle SCF.

⁷⁹ J.G. Snijders, E.J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.*, **1979**, <u>36</u> ,1969

⁸⁰ A. Bérces, *J. Phys. Chem.*, **1996**, <u>100</u>, 16538

⁸¹ J. Li, G. Schreckenbach, T. Zielgler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, <u>117</u>, 486

⁸²Amsterdam Density Functional (ADF) *User's guide; release 2.0.1*, **1995**, Scientific Computing and Modelling p 15 + 54 + 63

⁸³ J. Krijn, E.J. Baerends, *Fit functions in the HFS method.* Internal Report (in Dutch); Free University of Amserdam The Netherlands **1984**

1. Ordinateur de référence

Les temps de calcul donnés correspondent à une station Silicon Graphics aux spécifications suivantes:

Туре	Processeur	Mémoire
	IP26	
INDIGO2	R8000	256 MB
	75 MHz	

2. Définition de l'acronyme RRMS

RRMS (relative root mean square), l'erreur sur les paramètres de géométrie calculés Pi(calc) par rapport à ceux observés Pi(exp) est exprimé par:

Equation IV.A.1
$$RRMS = \left[\sum_{i=1}^{m} \left(\frac{\left(Pi(calc) - Pi(exp)\right)^{2}}{Pi(exp)^{2}}\right)\right]^{1/2}$$

où m est le nombre de paramètres indépendants.

3. Charges ponctuelles

Un problème, lors de l'utilisation d'un cluster pour définir une surface d'oxyde métallique est d'avoir une représentation appropriée du reste du cristal. Une technique utilisée est d'entourer le cluster par un nombre fini de charges ponctuelles. Dans ce cas, la matrice finie des charges devrait reproduire l'effet du potentiel de Madelung au site d'intérêt, le site de physisorption. La taille de la matrice des charges ponctuelles doit assurer la convergence du potentiel électrostatique sur la molécule physisorbée. Ainsi le site d'adsorption présumé du cristal est représenté par un cluster tandis que le reste du cristal ionique est simulé par un large ensemble de charges ponctuelles placé sur la position des atomes du réseau cristallin. Les charges correspondant à la charge ionique du cristal +2 ua ou -2 ua pour la cristal MgO (ainsi que la taille pour l'adsorption de la molécule CO) reproduisent avec une précision raisonnable le potentiel de Madelung pour un cation de surface Mg^{2+ [84]}. Comme alternative, les charges peuvent être déterminées par une méthode des moindres carrés de manière à correspondre au mieux au potentiel correct de Madelung. Ceci peut être calculé par la méthode d'Ewald ^[85, 86, 87] ou par d'autres techniques^[88].

⁸⁴ G. Pacchioni, G. Cogliandro, P.S. Bagus, Int. J. Quant. Chem., **1992**, <u>42</u>, 1115

⁸⁵ P.P. Ewald, Ann. Phys. (Leipzig), **1921**, <u>64</u>, 253

⁸⁶ D.E. Perry, *Surf. Sci.*, **1975**, <u>49</u>, 433

⁸⁷ D.E. Perry, *Surf. Sci.*, **1976**, <u>54</u>, 195

⁸⁸ J.D. Levine, P. Mark, *Phys. Rev.*, **1966**, <u>144</u>, 751

IV.B. Structure et fréquences vibrationnelles de Cr(CO)₆ en phase gazeuse

La molécule de Cr(CO)₆ se présente schématiquement sous la forme:



Le tableau suivant présente les résultats, estimés selon l'article [89], obtenus pour la molécule de $Cr(CO)_6$ en symétrie octaédrique, avec les longueurs de liaisons et l'écart maximal par rapport aux valeurs données par diffraction de neutrons. Les valeurs numériques ont été déterminées par diffraction de rayons de neutrons^[89] à 78 [K] sur un cristal de dimension (déterminée par diffraction de rayons X) *a* = 11.505 (4), *b* = 10.916 (3), *c* = 6.203 (2), V = 779.0 [Å³]. Les longueurs de liaisons sont en Angström, les angles en degré.

Cr(CO) ₆	Exp. [89]
Cr-C	1.918 (8)
C-0	1.141 (3)
Cr-C-O	180.0 (9)
C _{1;6} -Cr-C ₂₋₅	90.0 (4)

Table IV.B.1

Données expérimentales par diffraction de neutrons de la molécule Cr(CO)6

En accord avec le schéma des liaisons, la fréquence de vibration CO dans $Cr(CO)_6$ gazeux^[76] est localisée à 2'000 cm⁻¹, qui est une valeur significativement plus basse que celle du monoxyde de carbone libre gazeux (2143 cm⁻¹). La baisse de la fréquence correspond à une baisse de la force de liaison C-O due à l'occupation des orbitales π antiliantes dans le monoxyde de carbone par la densité électronique *3d* du chrome. La liaison plus faible est accompagnée par une augmentation de la distance de liaison C-O de 1.128 Å dans le CO libre à 1.140 Å dans le Cr(CO)₆.

Les calculs ont été effectuées avec le programme ADF 2.0.1 ^[69], en mode "restricted" (équivalence de la partie spatiale des orbitales) avec différents potentiels locaux et non locaux, une précision de l'intégration numérique variable et les fonctions orbitalaires de base pour l'oxygène et l'hydrogène, cœur gelé, définis ci-après. La symétrie octaédrique a été imposée avec une tolérance de 1.10⁻³ Å, un critère de convergence SCF de 1.10⁻⁶, une énergie de convergence de 1.10⁻³ Hartree et un gradient de convergence de 1.10⁻² Hartree/Å pour l'optimisation de géométrie.

⁸⁹ A. Jost, B. Rees, W.B. Yelon, *Acta Cryst.*, **1975**, <u>B31</u>, 2649

Les calculs de fréquences ont été effectués pour une géométrie de l'état fondamental de la molécule de Cr(CO)₆ optimisée au préalable dans les mêmes conditions.

1. Influence du potentiel d'échange et de corrélation considéré

Les calculs avec les différents potentiels ont été effectués avec les bases doubles zêta avec un cœur gelé à 1s pour les atomes d'oxygène, et de carbone, et une base double zêta polarisée gelée à 2p pour l'atome de chrome et une intégration numérique évaluée à 10⁻⁶ près.

Table IV.B.2

	Données		Potentiels		
01(00)	exp. [89]	SVWN ^[27]	BP ^[29, 30]	PW91 ^[31]	
Cr-C	1.918 (8)	1.867	1.906	1.906	
D(calc-exp)	-	-0.051	-0.012	-0.012	
C-0	1.141 (3)	1.146	1.154	1.152	
D(calc-exp)	-	0.005	0.013	0.011	
$(\Sigma abs(\Delta))/2$	0.000	0.028	0.012	0.012	
RRMS	-	0.027	0.013	0.012	
C1;6-Cr-C2-5	90.0 (4)	90.0	90.0	90.0	
D(calc-exp)	-	0.0	0.0	0.0	
Cr-C-O	180.0 (9)	180.0	180.0	180.0	
D(calc-exp)	-	0.0	0.0	0.0	
En. Total [eV]	-	-111.79369	-102.64485	-103.94716	
Fréq. IR [cm ⁻¹]	2043.7 ^[76]	2032.72	1978.58	1983.95	
Temps cpu	h:min	23:38	40:31	43:17	

Calcul d'après les équations KS avec une base double zeta pour les oxygènes et les carbones et double zeta polarisée pour le chrome.

Il apparaît que les calculs SVWN sous-estiment les distances Cr-C. Ce résultat est en accord avec des travaux antérieurs réalisés avec d'autres programmes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité^[90, 80, 91, 92]. L'introduction de correction non-locale aboutit à une amélioration significative de la distance Cr-C. Comme pour la distance Cr-C, un allongement de la distance C-O peut également être noté lorsque l'on passe des calculs locaux aux calculs non-locaux. Cependant dans tous les cas, ce paramètre reste surestimé par rapport à la valeur expérimentale. La coordination du CO au métal aboutit à un accroissement de la distance C-O par rapport au carbonyle libre. L'affaiblissement de la liaison CO lors de la complexation, lié à la retro-donation π sur les carbonyles, est responsable de ce phénomène.

⁹⁰ E. Furet, J. Weber, *Theor. Chim. Acta*, **1995**, <u>91</u>, 157

⁹¹ A. Bérces, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.*, **1995**, <u>99</u>, 11417

⁹² B. Delley, M. Wrinn, H.P. Lüthi, *J. Chem. Phys.*, **1994**, <u>100 (8)</u>, 5785

Selon les articles [80, 90, 91, 92], il est généralement observé que les méthodes de fonctionnelle de densité corrigée par un gradient (GGA, aussi appelé non local ou NL) conduisent à des géométries et des fréquences de vibrations plus précises que la simple méthode de DFT locale.

L'observation que les méthodes GGA donnent des fréquences meilleures que les méthodes LDA est principalement due à l'amélioration de la géométrie de référence. Il est connu par ailleurs que la corrélation électronique ne contribue pas de façon significative aux valeurs des constantes de forces anharmoniques. Malgré tout selon Delley et col.^[46], la fonctionnelle locale donne un accord excellent pour les fréquences harmoniques C-O (DMOL)^[92].

La fréquence de vibration CO des carbonyles du chrome est sensible non seulement à la distance CO mais aussi à la distance Cr-C, en raison du fort couplage.

Les calculs sur la géométrie optimisée de référence **SVWN** produisent des fréquences de vibration du CO en excellent accord avec les valeurs expérimentales, alors que celles effectuées avec **BP** et **PW91** sont trop basses.

2. Influence des fonctions de bases considérées

Les fonctions de bases sont définies par leur taille (simple (**SZ**), double (**DZ**) ou triple (**TZ**) zêta; avec (**P**) ou sans polarisation) et par le niveau d'approximation du coeur gelé. Le symbole entre parenthèse dans la description d'une base, soit 1s, 2p, 3p ... correspond à l'orbitale atomique limitant l'approximation de coeur gelé.

Appellations / Atomes	Cr	С	0
DZ(3p)_DZ	DZ(3p)	DZ	DZ
TZ(2p)_DZP	TZ(2p)	DZP	DZP
TZ(2p)_TZ	TZ(2p)	ΤZ	ΤZ
TZP_TZP	TZ(2p)	TZP	TZP

Les calculs pour les différentes bases ont été effectués avec le potentiel SVWN et une intégration numérique de 10⁻⁶.

Table IV.B.3

$Cr(CO)_{6}$	Données		Ba	ses	
	exp. [89]	DZ(3p)_DZ	TZ(2p)_DZP	TZ(2p)_TZ	TZP_TZP
Cr-C [Å]	1.918 (8)	1.882	1.865	1.866	1.865
D(calc-exp)	-	-0.036	-0.053	-0.052	-0.053
C-O [Å]	1.141 (3)	1.167	1.146	1.148	1.144
D(calc-exp)	-	0.026	0.005	0.007	0.003
$(\Sigma abs(\Delta))/2$	0.000	0.031	0.029	0.029	0.028
RRMS	-	0.030	0.028	0.028	0.028
C1;6-Cr-C2-5 [°]	90.0 (4)	90.0	90.0	90.0	90.0
D(calc-exp)	-	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr-C-O [°]	180.0 (9)	180.0	180.0	180.0	180.0
D(calc-exp)	-	0.0	0.0	0.0	0.0
En. Total [eV]	-	-101.98105	-111.84900	-111.78380	-112.63830
Fréq. IR [cm⁻¹]	2043.7 ^[76]	1881.50	2033.33	2033.40	2042.27
Temps cpu	h:min	14:59	22:31	26:21	43:58

Calcul d'après les équations de Kohn-Sham avec un potentiel SVWN et différentes bases.

La distance Cr-C est sous-estimée par les différentes bases utilisées, alors que la liaison C-O est surestimée avec **DZ(3p)_DZ**. Les erreurs sur les distances de liaison sont similaires pour les bases triples zêta sur les atomes de carbone et d'oxygène.

Alors que la fréquence de vibration T_{1u} donnée par des calculs avec une base **DZ(3p)_DZ** est trop faible par rapport à celle expérimentale, la fréquence de vibration obtenue avec **TZP_TZP** est en très bon accord avec la valeur expérimentale, malheureusement les temps de calculs sont très longs par rapport aux autres bases testées. Le meilleur compromis entre les résultats obtenues et les temps de calculs revient à la base **TZ(2p)_DZP**.

3. Conditions retenues

Les conditions de travail considérées comme optimales, au niveau de la géométrie, des fréquences et du temps de calcul, sont obtenues pour la base **TZ(2p)_DZP**, le potentiel **PW91**^[31] et l'intégration numérique 10⁻⁶. Avec un critère pour l'optimisation de géométrie de 1^{-10⁻⁵} Hartree pour l'énergie et de 1^{-10⁻⁴} Hartree/Å pour le gradient, les distances Cr-C et C-O valent respectivement 1.925 Å et 1.154 Å.

Table IV.B.4

	Exp. [93]			Calcul		Figure
mode	fréquence	intensité	mode	fréquence	intensité	n°
T _{2u}	67.9 ^v		T _{1u}	76.55	1.0	а
T_{2g}	89.7 ^v		T_{2g}	90.47	0.0	-
T _{1u}	97.2 (5) $^{\scriptscriptstyle v}$	moyenne	T_{2u}	105.92	0.0	-
T _{1g}	364.1 ^v		T_{1g}	355.50	0.0	-
A _{1g}	379.2 ^v		A_{1g}	395.52	0.0	-
Eg	390.6 ^v		E_g	398.92	0.0	-
T _{1u}	440.5 (5) ^v	forte (f)	T_{1u}	443.25	20.2	b
T_{2u}	510.9 ^v		T_{2u}	511.70	0.0	-
T_{2g}	532.1 ^v		T_{2g}	521.32	0.0	-
T _{1u}	668.1 (3) ^v	très f	T_{1u}	679.81	153.7	С
T _{1u}	2043.7 ^ω	très très f	T_{1u}	1983.80	1674.8	d
Eg	2045.2 ^ω		E_{g}	2006.46	0.0	-
A _{1g}	2139.2 ^ω		A_{1g}	2104.6	0.0	-

Calcul d'après les équations de Kohn-Sham avec la base TZ(2p)_DZP et le potentiel PW91

 $\boldsymbol{\omega}$ correspond au fréquence de vibration CO harmonique

Les fréquences harmoniques de vibration du ligand CO (ω_{CO}), estimées selon l'article [93], alors que v_1 sont les fréquences observées pour la molécule Cr($^{12}C^{16}O$)₆.

Les modes normaux des fréquences calculées, ayant une intensité non nulle, ont été schématisés, avec un dessin de taille plus grande pour la fréquence d'intérêt lors de l'adsorption sur la surface MgO(100), dans la figure ci-après.

Figure IV.B.2



⁹³ L.H. Jones, R.S. McDowell, M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, **1969**, <u>8</u>(11), 2349



La fréquence de vibration du CO vaut 1983.8 cm⁻¹ par calcul avec ADF, et 1977.7 cm⁻¹ par un calcul de fréquence à partir de courbe d'énergie potentielle tracée sur la variation du mode normal T_{1u} en coordonnées cartésiennes (m_{eff}=1.0000). Le programme ADF^[69] a été modifié afin d'obtenir la matrice de déplacement de T_{1u} avec une précision de 10⁻⁶. Malgré tout, le nombre de points et l'écart entre ces points, de même que la précision numérique, sont différents entre un calcul effectué avec le logiciel ADF et un calcul fait à partir d'une courbe d'énergie potentielle. Une étude sur quelques molécules a permis de déterminer que 11 points ajustés par un polynome de degré trois donnait les résultats les plus stables; les déplacements sont chacun d'environ 1.36^{-10⁻⁴} Å.

Le tableau ci-après regroupe les résultats correspondant aux conditions mentionnées précédemment pour ceux marqués pour la référence ADF, à un calcul LDA/NL avec une base triple ζ non contractée pour le chrome et des bases doubles ζ pour C et O pour la réf. [91], et pour la référence [94] à un calcul MP2 avec les bases SP(31111/4111/411) pour Cr et 6-31G(d) pour C et O.

Cr(CO)6	Données	D	FT	Ab initio
	exp. [89]	ADF	réf. [91]	réf [94]
Cr-C	1.918 (8)	1.925	1.917	2.053
D(calc-exp)	-	0.007	-0.001	0.135
C-0	1.141 (3)	1.154	1.154	1.168
D(calc-exp)	-	0.013	0.013	0.027
$(\Sigma abs(\Delta))/2$	0.000	0.010	0.007	0.081
RRMS	-	0.012	0.011	0.074
Fréq. IR [76]	2043.7 cm-1	1983.8	1982.0	1

Table	IV.B.5
-------	--------

Calcul "ADF" d'après les équations de Kohn-Sham avec la base TZ(2p)_DZP et le potentiel PW91

Les calculs DFT rendent mieux compte de la structure de la molécule Cr(CO)₆ que le calcul effectué avec la méthode *ab initio*.

⁹⁴ A.W. Ehlers, G. Frenking, J. Am. Chem. Soc., **1994**, <u>116</u>, 1514

IV.C. Le cristal MgO et sa surface (100)

Les surfaces de cristaux ioniques, ou partiellement ioniques, peuvent être classées en trois types^[95]. Celles de type 1 consistent en des plans neutres comportant autant d'anions que de cations. Celles de types 2 consistent en des plans chargés, arrangés symétriquement de telle sorte qu'il n'y ait pas de moment de dipôle perpendiculaire à la maille unitaire. Ni l'une ni l'autre de ces surfaces n'affectent les ions dans le coeur du cristal; elles ont de ce fait des énergies de surfaces modestes. Une énergie de surface est définie comme étant l'énergie nécessaire à la création d'une surface (rupture de liaison, reconfiguration des électrons, relaxation du réseau cristallin) et peut être déterminée par AFM ("atomic force microscopy"). Les surfaces de type 3 sont chargées et possèdent un moment de dipôle perpendiculaire au plan chargé; elles ont une énergie de surface infinie (ou, pour un cristal de dimension finie, une énergie de surface très grande) et produisent un champ électrique polarisé dans le cœur du cristal. Un argument électrostatique indiquerait donc que de telles surfaces ne peuvent exister.

Les surfaces stables (types 1 et 2) peuvent se présenter avec de faibles relaxations de la structure de coeur ("bulk"), tandis que les surfaces de types 3, si elles peuvent être préparées, existent seulement avec une reconstruction substantielle, ou avec l'adsorption de charges additionnelles.

La structure cristalline ("rocksalt") est la structure la plus courante dans les cristaux ioniques binaires, MX, incluant la plupart des halogénures alcalins et des oxydes de métaux (comme par exemple NaCl, MgO, NiO). La figure ci-après montre la séquence d'empilement dans les directions de plus bas indice (100), (110) et (111) ^[95]. Les surfaces (100) et (110) sont les deux représentées par la même figure **(a)** puisque la stoechiométrie de ces plans est la même; la structure réelle de ces plans est bien sûr différente. Ces surfaces sont les deux neutres et de type 1 par la description faite ci-avant. On s'attend donc à ce qu'elles aient de faibles énergies de surface et, en effet, la face (100) est le plan naturel de clivage de cette structure, le plan (110) ayant une énergie de surface supérieure. La figure **b** montre la face (111) qui est une surface de type 3, et dont les arguments électrostatiques rejettent son existence. Cependant cette surface peut être stabilisée par des défauts importants dans la structure ou par une faible épaisseur de la couche d'oxyde.



Figure IV.C.1 Représentation schématique de séquences d'empilement dans une structure "rocksalt", MX. (a) pour les surfaces (100) ou (110), toutes deux de type 1, (b) pour une surface (111) de type 3. Les crochets indiquent l'unité répétée pour la densité de charge planaire (" planar charge density").

Les surfaces de type 1 et 2 peuvent ressembler à une simple terminaison de la structure de coeur, le plan de surface pour la surface de type 2 est déterminé par la séquence d'empilement. Les surfaces polaires

⁹⁵ P.W. Tasker, *Phys. C. Solid State Phys*, **1979**, <u>12</u>, 4977

de type 3 doivent être reconstruites et l'analyse en terme de structure parfaite n'est pas adéquate exceptée, peut être, pour les "microcristallites" et les couches très minces.

D'après la thèse de Vanolli ^[96] pour un film mince de MgO(100), le magnésium métallique (Mg⁰) se désorbe à environ 500 K, tandis que le magnésium oxydé (Mg²⁺) s'évapore approximativement à 1300 K. L'absence de pic de désorption à basse température révèle une bonne qualité de l'oxydation (dans le sens d'une oxydation complète). Le cristal de MgO est donc de type ionique Mg²⁺ et O²⁻. La dilatation thermique de l'oxyde de magnésium a été étudiée selon la méthode des diagrammes de Debye-Scherrer entre -150°C et 200°C, et selon une autre technique décrite dans un travail antérieur^[97]. Dans le cristal de MgO la distance de maille **a** vaut 4.2112 Å pour une température de 21°C. MgO montre un clivage {001} parfait, tandis que le clivage {111} est imparfait; des parties {011} peuvent quelque fois être observées sur des faces lisses^[98].

Au delà d'être un système modèle pour l'état solide et l'étude de surface, dû à leur structure cristalline simple et ses liaisons purement ioniques, les cristaux d'oxyde de magnésium montrent également une activité catalytique pour l'échange d'isotope d'hydrogène (pour une étude *ab initio* de H₂...MgO(100) voir par exemple la publication 99), le déplacement d'eau gazeuse, des couplages oxydatifs du méthane, ainsi que d'autres réactions.

IV.D. Physisorption: aspects généraux

Deux atomes ou molécules à couche fermée manifestent toujours une énergie d'interaction due aux forces de van der Waals. Celles-ci peuvent être décomposées en plusieurs termes^[100]:

- un terme *électrostatique*, résultant de l'interaction entre moments électriques permanents (charge, dipôle, quadripôle, ...), qui peut être soit attractif soit répulsif selon l'orientation relative des deux molécules;
- un terme d'*induction* (appelé aussi polarisation), attractif dans le cas de molécules dans leur état électronique fondamental, résultant de l'interaction des moments permanents d'une molécule avec les moments induits par polarisation dans l'autre molécule, et réciproquement.
- un terme de *dispersion*, attractif, d'origine purement quantique et qui peut être relié aux polarisabilités électroniques des deux partenaires (molécules ou atomes):
- une terme d'*échange*, toujours répulsif, qui se manifeste à courte distance intermoléculaire et croît rapidement lorsque celle-ci décroît (effet Pauli).

Une molécule, présentant un faible potentiel d'ionisation, peut former avec une molécule, de grande affinité électronique, un *complexe donneur-accepteur*. Ce dernier apparaît distinctement, dans le spectre d'absorption électronique, par une *bande de transfert de charges*.

La *liaison hydrogène* apparaît comme une interaction où prédominent le terme électrostatique et, dans une moindre mesure, le transfert de charge.

⁹⁶ F. Vanolli, *thèse de doctorat*, **1997**, Lausanne

⁹⁷ E. Riaño, J. L. Amoròs, *Real Soc. Espan. hist. Nat. Secc. Geol.*, **1958**, <u>56</u>, 391, Dilatación térmica en compuestos tipo CINa. Dilatación térmica del óxido de magnesio entre -150°C y 200°C"

⁹⁸ C. Palache, H. Bergmann, C. Frondel, *Dana's system of mineralogy*, **1944**, Wiley New York

⁹⁹ E.V. Stefanovich, T.N. Truong, *J. Chem. Phys.*, **1995**, <u>102(12)</u>, 5071

¹⁰⁰ J.-L. Rivail, "*Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes*", 2nd edition, **1994**, InterEditions/CNRS Editions

Une adsorption avec une énergie d'interaction faible entre deux systèmes, c'est à dire qui ne donne pas lieu à une nouvelle espèce chimique, et où il y a réversibilité de cette adsorption, est appelée physisorption.

Habituellement lors d'une physisorption, les fréquences vibrationnelles des molécules sont modifiées par rapport aux valeurs en phase gazeuse. Deux sortes de contributions sont responsables du déplacement de fréquence de la molécule sur la surface ^[96, 101]. Les deux facteurs majeurs agissant sur la fréquence de vibration sont:

- Les facteurs agissant sur une simple molécule adsorbée parmi lesquels on trouve la géométrie d'adsorption (par exemple la molécule CO ou OC, centrée sur Mg, O du cristal MgO etc) la coordination des atomes de surfaces auxquels la molécule est ancrée, l'interaction du dipôle vibrant avec son image dans le cristal et les effets chimiques (transfert de densité de charge électronique).
- 2. Les facteurs venant d'un couplage entre les adsorbats voisins. L'augmentation de la densité de recouvrement de la surface amène habituellement à un déplacement vers des fréquences plus élevées. Cette différence entre la molécule adsorbée et libre découle d'interactions intermoléculaires. Dans cette catégorie d'interaction se trouve les couplages vibrationnels (couplage dipôle-dipôle, et couplage à travers les électrons de la surface) et de nombreux effets chimiques tel la réduction du transfert d'électrons de la surface à l'adsorbat quand la densité de recouvrement augmente pour les surfaces métalliques.

L'environnement chimique et physique joue un rôle prépondérant à basse densité de recouvrement (pour les même raisons que le point **1**.) et les couplages vibrationnels entre adsorbats deviennent importants à des recouvrements plus élevés (en accord avec le point **2**.).

Si l'interaction est faible (molécule en solution ou physisorbée) on s'attend à ce que les fréquences vibrationnelles soient proches de celles en phase gazeuse, avec de faibles, s'il en ait, nouvelles bandes d'adsorption IR.

Cette adsorption a été étudiée en utilisant la spectroscopie à désorption thermique ("Thermal Desorption Spectroscopy" TDS) et la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourrier ("Fourrier Transform InfraRed spectrometer" FTIR) par Vanolli^[96]. Ces deux spectroscopies fournissent un aperçu de l'interaction du CO avec le cluster sur lequel ils sont adsorbés. Bien sûr ceux ci représentent juste une étape dans l'entier processus de la catalyse qui est composée d'une série de réactions fondamentales. Toutes les études ont été accomplies sous condition UHV (UltraHight Vacuum), et bien que ceci puisse être considéré non réel en raison d'un trop grand éloignement du monde catalytique actuel, où les pressions sont habituellement plus élevées (par un facteur 10¹⁰), les études à pression atmosphérique ont déjà été accomplies et ont montré la pertinence des modèles de surfaces catalytiques.

IV.E. Adsorption du CO sur la surface MgO(100)

Une molécule composée seulement de deux atomes, a été prise en considération pour étudier l'adsorption sur une surface ionique.

¹⁰¹ V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, **1994**, Cambridge University Press

1. L'adsorption CO...MgO(100) du point de vue expérimental

L'adsorption du CO sur la surface (100) du cristal MgO est de type physisorption, ce qui signifie qu'il n'y a pas de véritable liaison chimique entre les systèmes en présence. L'adsorption est réversible avec une énergie d'interaction de -0.4 eV ^[102, 103].

Les données expérimentales du CO adsorbé sur une surface de MgO(100) ont été obtenues soit pour le monocristal MgO soit pour un film de MgO sur une surface de Mo(100) (MgO/Mo(100)). En effet ce film montre une morphologie et une microstructure identique à la surface MgO(100) du monocristal. La stoïchiométrie et les caractéristiques électroniques sont identiques à celles du cœur du cristal MgO. Le recouvrement de la surface par des molécules de CO correspond à la limite inférieure de recouvrement possible, soit qui tend vers 0%. Les données expérimentales connues de ce système sont l'énergie d'interaction (-0.4 eV)^[102, 103] et le déplacement de la fréquence de vibration du CO dans le bleu (35 cm⁻¹)^[102].

Lors de l'adsorption du CO sur un métal, un net déplacement vers le rouge de la fréquence de vibration du CO adsorbée, comparée au CO libre, est généralement observé. Ceci est en opposition avec les cas de l'adsorption du CO sur des oxydes métalliques comme le MgO où un déplacement vers le bleu de la fréquence de vibration du CO ($\Delta \omega_{CO}$) est observé; de 2143 cm⁻¹ dans la phase gazeuse à 2178 cm⁻¹ sur MgO^[102].

Table IV.E.1

Publication	E _{int} [eV]	$\Delta\omega_{CO}$ [cm ⁻¹]
He et col. [102]	-0.4	35
Henry et col. [103]	-0.4	/
Scarano et col. [104]	/	14
Marchese et col. [105]	/	13

Données expérimentales pour le système CO...MgO(100)

La valeur $\Delta \omega_{CO}$ = 35 cm⁻¹ a été confirmée lors de récentes études FTIR par Vanolli ^[96] et, avec la valeur d'énergie d'interaction E_{int} = -0.4 eV, sera prise comme valeur de référence lors de comparaisons avec les données obtenues des calculs.

Comme ni FTIR ni TDS ne donnent les géométries des systèmes étudiés la question est de savoir comment la molécule s'adsorbe sur la surface.

2. Quelques aspects de l'adsorption CO...MgO(100) du point de vue de la littérature

Différentes études théoriques ont été décrites dans la littérature tels que *ab initio* ^[106, 107, 108, 109, 110, 111, 112] ou DFT ^[113, 114, 115, 116, 117]. Ces résultats montrent que le CO se lie faiblement à la surface MgO(100). Suivant la

¹⁰² J.-W. He, C.A. Estrada, J.S. Corneille, M.C. Wu, D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, **1992**, <u>261</u>, 164, La valeur de $\Delta \omega_{CO}$ = 35 cm⁻¹ a été confirmée lors d'une récente expérience FTIR par F. Vanolli, *Ph.D. Thesis*, **1997**, Université de Lausanne

¹⁰³ C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, *J. Chem. Phys.*, **1991**, <u>95</u>, 700

¹⁰⁴ D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, S. Coluccia, A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, <u>88</u>(3), 292

¹⁰⁵ L. Marchese, S. Coluccia, G. Martra, A. Zecchina, *Surf. Sci.*, **1992**, <u>269-70</u>, 135

¹⁰⁶ G. Pacchioni, P.S. Bagus, NATO ASI Series, series B: Physics, **1992**, vol. 283, p. 305

taille du cluster et l'approche considérée, les estimations théoriques de la distance d'équilibre C-Mg (le carbone étant situé à la verticale du magnésium) varient entre 2.32 – 2.55 Å (calculs KS avec une fonctionnelle de gradient corrigé) ^[108, 116] et 2.58 – 2.70 Å (*ab initio*) ^[108, 84, 110]. Pacchioni et col.^[84] utilisent un cluster (MgO₅)⁸⁻ comme modèle de la surface dans des calculs Hartree-Fock. Ils obtiennent la valeur de $\Delta\omega_{CO}$ = 31 cm⁻¹ (fréquence de vibration du CO adsorbé moins celle du CO libre) pour la distance r_{C-Mg} de 2.60 Å.

Selon Pacchioni et col.^[118] la décomposition de l'énergie d'interaction du CO (C_bas vertical) sur le site Mg de la surface MgO(100) donne:

Table IV.E.2

Composant	Energie [eV]
électrostatique	-0.24
répulsion de Pauli	+0.21
donation σ et π	-0.12
polarisation	-0.08
total	-0.23

Décomposition de l'énergie d'interaction par Hartree-Fock^[118] du système CO...MgO(100)

Le raccourcissement / allongement de la liaison CO, lorsque cette molécule est adsorbée C_bas / O_bas sur un atome de magnésium, peut être expliqué en terme électrostatique (Annexe de l'article [6]). En effet la différence de la longueur de liaison entre la molécule adsorbée et libre est proportionnelle à la valeur négative de l'énergie d'interaction divisée par le moment dipolaire de la molécule CO. Ainsi lorsque la molécule de CO est positionnée avec l'atome de carbone pointant sur un magnésium de la surface, le signe du moment dipolaire ne sera pas le même que lorsque c'est l'atome d'oxygène qui est proche de la charge positive engendrant un champ électrique (Mg²⁺). Le moment de dipôle de la molécule CO vaut 0.110 debye ^[71] et est dirigé de l'oxygène (atome plus positif) vers le carbone (atome plus négatif).

3. Adsorption de CO perpendiculairement à la surface MgO(100)

En référence aux données de la littérature et afin d'avoir une première idée des résultats, la molécule de CO a été placée perpendiculairement à la surface MgO(100). Dans un premier temps le cluster utilisé est de taille 3x3x2 (Mg₉O₉) avec une adsorption de l'atome de carbone sur un site magnésium. Dans ce cas la symétrie du système est C_{4v} ce qui a l'avantage d'alléger les calculs.

¹⁰⁷ G. Pacchioni, T. Minerva, *Surf. Sci.*, **1992**, <u>3</u>, 450

¹⁰⁸ K. Jug, G. Geudtner, *J. Chem. Phys.*, **1996**, <u>105</u>, 5285

¹⁰⁹ J.A. Mejias, A.M. Marquez, J. Fernandez-Sanz, M. Fernandez-Garcia, J.M. Ricart, C. Sausa, F. Illias, *Surf. Sci.*, **1995**, <u>327</u>, 59

¹¹⁰ M. Nygren, L.G.M. Petterson, *J. Chem. Phys.*, **1996**, <u>105</u>, 9339

¹¹¹ G. Pacchioni, A.M. Ferrari, A.M. Marquez, F. Illias, *J. Comp. Chem.*, **1997**, <u>18</u>, 617

¹¹² A.G. Pelmenschikov, G. Morosi, A. Gamba, *J. Phys. Chem.*, **1995**, <u>99</u>, 15018

¹¹³ K.M. Neyman, N. Rosch, *Berl. Bunsengess., Phys. Chem.*, **1992**, <u>96</u>, 1711

¹¹⁴ K.M. Neyman, N. Rosch, Chem. Phys., **1992**, <u>168</u>, 267

¹¹⁵ K.M. Neyman, N. Rosch, *Chem. Phys.*, **1993**, <u>177</u>, 561

¹¹⁶ K.M. Neyman, S.P. Ruzankin, N. Rosch, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, <u>246</u>, 546

¹¹⁷ H. Kobayashi, D.R. Salahub, T. Ito, *Catalysis Today*, **1995**, <u>23</u>, 357

¹¹⁸ G. Pacchioni, P.S. Bagus, *Springer Ser. Surf. Sci*, **1993**, <u>33</u>, 180



Figure IV.E.1 modèle de cluster 3x3x2 atomes de la surface (100) de MgO avec un CO adsorbé

La géométrie de la molécule, son énergie d'interaction avec la surface et sa fréquence de vibration, ont été déterminées à l'aide du logiciel ADF $2.0.1^{[69]}$; avec le potentiel SVWN, les bases C_III.1s, O_III.1s et Mg_III.1s, une précision de l'intégration numérique de 6.0, une énergie de convergence de 1.10^{-3} Hartree et un gradient de convergence de 1.10^{-2} Hartree/Å pour l'optimisation de géométrie avant le calcul de fréquence.

a) Influence de la taille du cluster, des charges ponctuelles et du potentiel d'échange et de corrélation

Différentes conditions de calcul ont été testées sur le modèle du CO adsorbé par l'atome de carbone sur un magnésium du cristal MgO lors d'un clivage (100) tout en gardant la contrainte d'une symétrie C_{4v} . Le carbone du monoxyde de carbone est placé au dessus d'un atome de magnésium. Les fonctions de base orbitalaire double zêta ont été utilisées, l'approximation de coeur "gelé" à 1s pour les atomes d'oxygène, de carbone et de magnésium a été appliquée.

Les publications de Pacchioni et col. donnent des distances $r_{C-Mg1} = 2.24$ Å ^[106, 107] et de $r_{CO} = 1.12$ Å ^[107] pour un cluster (MgO₅)⁸⁻ avec une énergie d'interaction de -0.25 eV et une différence de fréquence entre la molécule de CO adsorbée et libre de 45 cm⁻¹ ou 31 cm⁻¹ pour un calcul en interaction de configuration (CI) ou sans.

Dans le tableau ci-après, le label "taille" se réfère à la dimension du cluster pris en compte avec le nombre d'atomes en (XxYxZ), sous "potentiel" se trouve l'abréviation du potentiel d'échange et de corrélation utilisé, quand aux lettres "PC / -" ("ponctual charges"), il s'agit de préciser si les calculs ont été faits avec un système inclus dans un réseau de charges ponctuelles +/- 2 ua (pour simuler les atomes de magnésium et d'oxygène) de sorte que le cluster ait les dimensions 13x13x4. Les déplacements de fréquence entre la molécule de CO adsorbée et libre sont pour les même conditions de calculs.

Table IV.E.3

	taille:	3x3x2	5x5x2	3x3x2 ^[‡ 1]	3x3x2 ^[‡ 2]	3x3x2
CO_MgO	potentiel:	SVWN	SVWN	SVWN	SVWN	PW91
	PC:	-	-	PC	PC	-
r _{C-Mg1}	-	2.248	2.250	-	-	2.375
r _{C-O2}	-	3.080	3.081	-	-	3.174
r _{c-O}	-	1.137	1.134	-	-	1.143
r _{O-Mg1}	-	3.385	3.384	-	-	3.518
r _{O-O2}	-	3.987	3.986	-	-	4.100
t _{C-O-Mg1-O2}	-	0.0	0.0	-	-	0.0
Pauli rep.	-	1.324	1.238	1.184	1.181	1.130
Electrostatic	-	-1.086	-1.045	-1.018	-1.018	-0.814
Orbital	-	-0.701	-0.671	-0.629	-0.626	-0.503
Int. tot. [eV]	-0.4 [¥]	-0.463	-0.478	-0.464	-0.463	-0.187
temps	1	11m9s	98m5s	57m5s	57m29s	3h44m16s
Freq. [cm ⁻¹]	2178 ^[102]	2118 *	2136 *	2180 *	2170 *	2066 **
$\Delta \omega_{CO} [cm^{-1}]$	35 ^{¥ ¥}	-62	-44	0	-10	-58

‡ 1-2 calculs effectués avec ADF 2.3 et la géométrie du CO obtenues respectivement par les systèmes 3x3x2 et 5x5x2 optimisés sans charges ponctuelles. Le cristal total a une taille de 13x13x4 atomes.

* CO libre: 2180 cm⁻¹, r_{co} = 1.131 Å en calcul SVWN, ** CO libre: 2124 cm⁻¹, r_{co} = 1.150 Å en calcul PW91

 $\pm 0.25 \text{ eV}$ avec $r_{C-Mg1} = 2.60 \text{ Å}$ et $r_{CO} = 1.12 \text{ Å}$ [107], 1.58-1.79 eV et $r_{C-Mg1} = 2.24 \text{ Å}$ [106]

 $42143 \text{ cm}^{-1} \text{ et } r_{CO} = 1.1281 \text{ Å pour CO libre expérimental}$

Le temps cpu est donné pour le calcul de l'intéraction entre la molécule et la surface, en h = heure, m = minute, s = seconde.

Les calculs **3x3x2/SVWN/-** correspondent à une optimisation en LDA avec l'approximation **SVWN** (Vosko Wilk Nusair). **PW91** inclut les potentiels d'échange et de corrélation définis par Perdew et Wang. **5x5x2** reprend les caractéristiques de **3x3x2** sauf que le cluster pris en considération est de taille 5x5x2 au lieu de 3x3x2. Finalement **3x3x2/SVWN/PC[‡ 1]** et **3x3x2/SVWN/PC[‡ 2]** reprennent les géométries respectivement de **3x3x2/SVWN/-** et **5x5x2/SVWN/-** puisque tant ADF 2.0 que ADF 2.3 ne permet pas d'optimisation de géométrie dans ce cas.

Au vu des géométries obtenues, la description d'une couche mince cristalline de MgO (100) par une structure de 3x3x2 atomes semble suffisante pour décrire l'adsorption perpendiculaire de la molécule de CO. Bien que la différence sur la géométrie ne change pratiquement pas lors du passage d'une description du cristal de 3x3x2 à 5x5x2, les fréquences de vibrations sont quand à elles différentes de 18 cm⁻¹; l'énergie d'interaction totale varie de 0.015 eV.

L'ajout de correction non locale se traduit par un plus grand changement de la géométrie et un abaissement considérable de l'énergie d'adsorption. Le calcul de l'énergie d'interaction molécule-surface a été effectué pour la géométrie trouvée en **3x3x2/SVWN/-**. La répulsion de Pauli est alors de 1.5642 eV, la répulsion électrostatique de -1.0748 eV et l'énergie orbitalaire de -0.6468 eV ce qui donne une énergie d'interaction totale de -0.1574 eV. En raison de l'augmentation de la distance molécule-surface (r_{C-Mg1}) une interaction légèrement plus faible semble logique. Cependant la grande différence entre les résultats **SVWN** et **PW91** semble simplement provenir de la redistribution des diverses énergies en raison de la prise en compte des phénomènes d'échange et de corrélation.

Les versions ADF ^[69] 2.0.1 tout comme 2.3.0 ne permettent pas une optimisation de géométrie lors de l'emploi de charges ponctuelles. La géométrie trouvée pour le cluster de taille **3x3x2** et **5x5x2** respectivement a été choisie pour connaître l'effet de la géométrie associée aux charges ponctuelles sur les

paramètres d'adsorption et de fréquence. La molécule de CO positionnée selon les deux géométries a été placée au dessus d'un cluster de **3x3x2** atomes, se trouvant entouré par des charges ponctuelles, la totalité du cristal ayant la taille 13x13x2. Les énergies d'adsorption calculées avec ou sans charges ponctuelles ne varient pas fondamentalement. Les charges ponctuelles donnent 10.4 cm⁻¹ d'écart pour les fréquences de vibration du CO, entre deux géométries très proches.

Les paramètres intervenant lors d'une vibration semblent très sensibles à la méthode et la géométrie utilisées puisque si l'on prend comme point de départ les systèmes comprenant le cluster 3x3x2 sans charge ponctuelle (3x3x2/SVWN/-) et que l'on augmente la taille du cluster, la fréquence de vibration du CO varie de 18 cm⁻¹; de même si l'on ajoute des charges ponctuelles sur le système 3x3x2/SVWN/- la fréquence de vibration de CO varie de 62 cm⁻¹. Lorsque le potentiel d'échange et de corrélation PW91 est pris pour les calculs, la différence des $\Delta\omega_{CO}$ avec les calculs SVWN est alors seulement de 4 cm⁻¹. La différence de fréquence entre les clusters 5x5x2 avec ou sans charge ponctuelle donne 34 cm⁻¹, ce qui est inférieur au 62 cm⁻¹ obtenu dans les mêmes conditions avec le système 3x3x2.

Toutes les fréquences obtenues donnent un déplacement de la fréquence de vibration du CO dans le rouge, ou nul, plutôt que dans le bleu observé expérimentalement par FTIR. Ces calculs ne permettent pas de reproduire les déplacements de fréquences observés dans la pratique.

b) Influence de l'orientation d'adsorption

Si l'on veut placer une molécule de CO perpendiculairement à la surface (100) d'une couche mince de MgO, plusieurs positions types peuvent être envisagées. L'adsorbat peut se situer au dessus d'un atome de magnésium ou d'oxygène, ou centré entre les atomes. Il peut se présenter avec l'atome de carbone vers la surface (**CO**) ou avec celui d'oxygène (**OC**). Plusieurs cas ont été regardés en choisissant un cluster minimal et une symétrie maximale. Ainsi pour une optimisation de CO ou OC surplombant verticalement un atome Mg ou O, un cluster de taille 3x3x2 a été choisi et une symétrie C_{4v}. Dans le cas où la molécule se trouve centrée perpendiculairement entre les atomes du cristal, le cluster considéré est de taille 4x4x2 et la symétrie C_{2v}.

Les dénominations Mg_1 et O_2 correspondent aux atomes de magnésium et oxygène du cristal le plus proche de la molécule. La dénomination **OMg**, revient à inverser les atomes Mg et O du cristal lors de la représentation de la Figure IV.E.1 page 56 (**CO_MgO**), ainsi Mg₁ est positionné à la place du O_2 et inversement. Il en va de même avec la notation **CO**, où le carbone est proche de la surface d'adsorption, et **OC** où c'est l'atome d'oxygène qui est proche de la surface. Pour la notation **centre** la molécule est placée à l'intersection d'une droite reliant les magnésiums à celle reliant les oxygènes, soit au dessus d'aucun atome de la surface.

Une optimisation avec le potentiel SVWN^[27] a été effectuée pour donner les géométries, énergies d'interaction et fréquences suivantes sur les principaux modes d'adsorption verticale de la molécule CO sur la surface MgO(100).

Table IV.E.4

Système	CO_MgO	OC_MgO	CO_OMg	OC_OMg	CO_centre	OC_centre
taille	3x3x2	3x3x2	3x3x2	3x3x2	4x4x2	4x4x2
r _{C-Mg1}	2.248	3.510	3.914	4.857	2.999	4.046
r _{C-O2}	3.080	4.093	3.299	4.376	2.999	4.046
r _{C-O}	1.137	1.132	1.132	1.131	1.134	1.132
r _{O-Mg1}	3.385	2.378	3.299	3.868	4.023	3.022
r _{O-O2}	3.987	3.176	4.906	3.245	4.023	3.022
t _{C-O-Mg1-O2}	0.0	0.0	180.0	180.0	-47.1	131.0
Pauli repulsion	1.324	0.398	0.031	-0.008	0.502	-0.487
Electrostatic	-1.086	-0.38	-0.045	-0.037	-0.381	-0.196
Orbital	-0.701	-0.184	-0.042	-0.032	-0.265	-0.095
Int. total [eV] [¥]	-0.463	-0.166	-0.056	-0.076	-0.144	-0.115
temps [s] ^[‡]	11m9s	10m29s	10m4s	10m13s	3h39m58s	2h38m48s
Freq. [cm ⁻¹] ^{¥¥}	2118	2160	2161	2176	2135	2184
$\Delta\omega_{CO} [cm^{-1}]$	-62	-20	-19	-4	-45	+4

¥ expérimentale: -0.4 eV [102, 103]

¥¥ expérimentale: 2178 cm⁻¹ [102] (2143 cm⁻¹ pour le CO libre)

* CO libre calculé en SVWN: 2180 cm⁻¹ et $r_{\rm CO}$ = 1.131 Å

[^{‡]} Le temps cpu est donné pour le calcul de l'interaction entre la molécule et la surface en h = heure, m = minute, s = seconde

Un changement de la position et de l'orientation du CO sur la surface amène à une variation de la fréquence de vibration du CO important avec $\Delta\omega_{CO} = -62 \text{ cm}^{-1}$ pour **CO...MgO** et $\Delta\omega_{CO} = +4 \text{ cm}^{-1}$ pour **OC...centre**. La structure C_{4v} avec le carbone en bas (**CO...MgO**) donne l'énergie d'interaction la plus forte, et qui est en accord avec la valeur expérimentale.

Le calcul de **OC_MgO** en PW91^[31] confirme que l'augmentation de la distance de la molécule à la surface amène à une diminution de l'énergie d'interaction. La distance r_{C-Mg1} passe de 3.510 à 4.175, celle de r_{C-O} de 1.132 à 1.137 et l'interaction totale de la molécule avec la surface de -0.166 à -0.041, les termes de répulsion de Pauli, d'énergie électrostatique et d'énergie orbitalaire étant tous les trois moins importants (0.071, -0.072 et -0.041 en [eV]). Comme cette géométrie donnait déjà une énergie trop faible en SVWN par rapport au données expérimentales, les autres configurations n'ont pas été calculées en PW91.

c) Remarques

L'approche DFT standard ne semble pas concluante pour reproduire ces déplacements de fréquences IR expérimentales qui reposent sur une interaction faible. L'effet de quelques détails du modèle théorique (taille du cristal, charges ponctuelles, fonctions de bases décrivant les atomes, potentiel d'échange et de corrélation) sur le minimum d'énergie d'optimisation, l'énergie d'interaction et les fréquences vibrationnelles ont été calculés. Il a été trouvé qu'un très petit cluster suffit à atteindre un accord entre les énergies d'interactions théoriques et expérimentales. Malheureusement les fréquences IR sont plus affectées par les détails du modèle. Une étude plus approfondie est nécessaire pour choisir le modèle théorique applicable le plus approprié.

Jusqu'à maintenant, la molécule de CO a été tenue verticalement au dessus de la surface MgO(100). Qu'en est-il lorsque l'on penche et/ou déplace systématiquement cette molécule sur cette surface?

4. Orientation quelconque sur un cluster de taille 4x4x2 modélisant la surface MgO(100)



Figure IV.E.2 modèle de cluster 4x4x2 atomes de la surface (100) de MgO avec un CO adsorbé

Ainsi dans l'étude de l'adsorption verticale du CO sur la surface MgO(100), la configuration **CO...MgO** (carbone proche de la surface) au dessus du magnésium a été trouvée comme étant la plus stable. Pour voir si la géométrie correspond à un minimum local ou global de l'adsorption, une étude de surface d'énergie potentielle a été effectuée; l'accent étant mis tant sur la molécule adsorbée verticalement que parallèlement à la surface (ci-après sous l'appelation sans opt. dans la Table IV.E.5 page 63) avec la molécule CO inclinée et déplacée vers un magnésium de la surface.

Afin d'inclure les six cas d'adsorption verticale (CO...MgO, OC...MgO, CO...OMg, OC...OMg, CO...OMg, CO...Common celui d'oxygène et OC...centre), la surface choisie est celle de taille 4x4x2; ainsi ni l'atome de magnésium ni celui d'oxygène (qui se retrouve être central dans un cluster de taille 3x3x2) n'est privilégié; les cas de figure mettant la molécule au dessus des atomes de magnésium ou d'oxygène ne correspondent alors pas à une adsorption sur des atomes limitant le cluster.

La molécule est placée de sorte que la distance qui la sépare de la surface MgO(100) (décrit par 4x4x2 atomes) soit constante. Cela signifie que l'on se place, dans le cas présent, à 2.3 Å de la surface et que l'on regarde qu'elles sont les interactions qui ont lieu pour différentes orientations de la molécule.

L'avantage de conserver la distance "atome de la molécule le plus proche de la surface" – surface constante, plutôt que la distance "centre de masse de la molécule" – surface, réside dans le fait que les effets observés sont alors directement lié à l'orientation du CO et non à son rapprochement / éloignement du cristal lors de la rotation selon un axe passant par la liaison CO.

La distance arbitraire de 2.3 Å correspond à r_{CMg} moyen trouvé lors de l'adsorption vertical du CO sur l'atome de magnésium, qui est la configuration la plus stable des systèmes plaçant la molécule normale au cluster.



Figure IV.E.3

Agrandissement de l'interaction de la molécule de CO avec la surface MgO(100).

Ainsi au moins une des deux distances d_1 ou d_2 doit être égale à 2.3 Å, l'autre pouvant être supérieure, mais jamais inférieure.

A partir du centre de la surface supérieure du cristal MgO 4x4x2, le déplacement de la molécule CO peut se faire soit dans la direction du magnésium, soit dans celle de l'oxygène. Le symbole *r* correspond à la position de la demi-distance CO *vis à vis* des atomes du cristal, en prenant le centre du cristal comme origine. La distance MgO étant fixée à 2.106 Å (distance cristallographique pour 25°C), le chemin *r* parcouru va de 0.0 Å sur le point d'intersection des diagonales reliant les atomes similaires (Mg-Mg et O-O) à 1.489 Å quand la demi-liaison CO est placée verticalement au dessus d'un des atomes du cristal.

t représente l'angle que fait la liaison CO avec la projection des coordonnées du carbone sur la surface. Il vaut 0.0 pour la molécule verticale avec le carbone positionné proche de la surface, +90.0° pour la molécule horizontale avec le C pointant vers le centre et -90.0° pour la rotation inverse, où le carbone est dirigé vers l'extérieur du cristal. Lorsque la molécule est penchée en direction du magnésium la notation est *t*+ tandis que lorsque CO est orienté selon la diagonale O-O l'appellation est *t*- (voir aussi annexe VII.C.1 page 114).

Les calculs de l'énergie d'adsorption, en électronvolt, ont été faits avec le programme ADF 2.0.1^[69] en utilisant la fonctionnelle SVWN^[27], et des bases DZP. Deux groupes de 48 points ont été calculés, sans optimisation de géométrie avec un critère de convergence SCF de 10⁻⁶ Hartree.

Pour obtenir une représentation graphique à partir des différents résultats regroupés dans des tableaux ci-après, une interpolation par "Free Cubic Spline Interpolation" (voir annexe VII.C.2 page 116) a été effectuée pour donner 41x81 points par surface de potentiel.

La surface d'énergie potentielle alors obtenue servira de base pour une optimisation ultérieure de points particuliers sélectionnés, afin de déterminer le minimum global de l'adsorption du CO sur la surface MgO(100).

a) CO incliné et dirigé vers le magnésium

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous pour différentes orientations de la molécule CO qui est penchée dans la direction du magnésium et qui est déplacée vers le magnésium. Ce cas de figure inclus le système C_en_bas positionné au dessus de l'atome de magnésium qui est la géométrie préférée des cas d'adsorption verticale étudiée précédemment.

Energie d'interaction entre la molécule CO et le cluster en électron-volt:

r _{Mg++} / t+	-157.5	-135.0	-121.5	-90.0	-67.5	-45.0	-22.5	0.0
0.000	0.0102	0.0085	-0.0204	-0.1537	-0.0757	-0.0929	-0.0742	-0.0922
0.372	-	-	-	0.0110	-	-	-	-0.1640
0.745	-	-0.0090	-	0.0996	-	-0.1232	-	-0.3130
1.117	-	-	-	0.0651	-	-	-	-0.4312
1.489	-0.0925	-0.0091	-0.0841	-0.0679	-0.1833	-0.1550	-0.1720	-0.4709
r _{Mg++} / t+	22.5	45.0	67.5	90.0	121.5	135.0	157.5	180.0
0.000	-0.2108	-0.4072	-0.4399	-0.1537	-0.0590	0.0369	0.0822	-0.0517
0.372	-	-	-	-0.2902	-	-	-	-0.0768
0.745	-	-0.1632	-	-0.3133	-	-0.0996	-	-0.1309
1.117	-	-	-	-0.2135	-	-	-	-0.1744
1.489	-0.3868	-0.1952	-0.0615	-0.0516	-0.0440	0.0512	-0.0813	-0.1865



Figure IV.E.4

La couleur gris clair représente le magnésium, le gris foncé l'oxygène tandis que le carbone est gris "moyen".

b) Optimisation de point particulier du CO penché et dirigé vers le magnésium

Les quatre géométries **pt_mgx**, correspondant aux points particuliers grisés dans le tableau ci-avant ont été retenues. Il s'agit de points ayant une énergie d'interaction d'au moins –0.4 eV dans les calculs sans optimisation de géométrie effectués pour obtenir les courbes d'énergie potentiel d'adsorption du CO sur la surface MgO(100)4x4x2.

La molécule CO adsorbée dans ces orientations particulières a été optimisée, toujours dans les mêmes conditions soit avec un potentiel local SVWN avec des bases DZP. Les critères de convergences ont

été pris à 10⁻⁵ Hartree pour l'énergie, 10⁻⁴ Hartree/Å pour le gradient d'énergie et 10⁻⁶ Å pour le changement des coordonnées cartésiennes.

Table IV.E.5

Données ¥ / SVWN [27]	pt_mg1	pt_mg2	pt_mg3	pt_mg4 **
r _{C-Mg1}	2.252	2.279	2.279	2.609
r _{C-O2}	3.073	2.627	2.634	2.763
r _{C-O}	1.135	1.141	1.141	1.141
r _{O-Mg1}	3.387	3.355	3.356 **	3.711
r ₀₋₀₂	3.977	3.232	2.243	3.506
a _{O_C_Mg}	0.1	156.3	156.3	161.8
t _{C-O-Mg1-O2}	(55.9)*	131.0	-130.7	55.5
Répulsion de Pauli [eV]	1.2383	1.8757	1.8727	1.0495
Electrostatique [eV]	-1.0392	-1.4374	-1.4356	-0.8457
Interaction orbitalaire [eV]	-0.6698	-0.9568	-0.9556	-0.6142
Total interaction	-0.4708	-0.5185	-0.5186	-0.4103
sans opt.	-0.4709	-0.4399	-0.4312	-0.4072

* l'angle O-C-Mg est de 179.9(0°) ce qui donne une mauvaise résolution de l'angle dièdre qui est déterminé par des atomes colinéaires $\frac{1}{2}$ CO libre calculé en SVWN: 2180 cm⁻¹ et r_{co} = 1.131 Å

** par rapport à l'oxygène le plus proche

Les deux points particuliers **SVWN/pt_mg2** et **SVWN/pt_mg3** convergent vers un même minimum global à -0.52 eV, tandis que **SVWN/pt_mg1** donne un minimum local très légèrement supérieur en énergie d'interaction, puisqu'il se trouve à -0.47 eV une fois optimisé. La tendance inverse était observée avant l'optimisation de géométrie, c'est à dire que le point **pt_mg1** était légèrement supérieur en énergie (-0.74 eV) par rapport à **pt_mg2** (-0.44 eV) et **pt_mg3** (-0.43 eV). Le cas **SVWN/pt_mg4** reste toujours avec une énergie d'interaction plus faible. L'énergie d'adsorption déterminée expérimentalement^[102, 103] est de -0.4 eV.

Ces points particuliers pt_mgx ont été repris pour une optimisation en PW91.

Table IV.E.6

Données / PW91 ^[31]	pt_mg1	pt_mg2	pt_mg3 **	pt_mg4 **
r _{C-Mg1}	2.249	2.276	2.276	2.607
r _{C-O2}	3.070	2.626	2.633	2.761
r _{C-O}	1.140	1.147	1.148	1.147
r _{O-Mg1}	3.389	3.357	3.358	3.714
r _{O-O2}	3.979	3.234	3.245	3.508
a _{O_C_Mg}	179.9	156.2	156.2	161.8
t _{C-O-Mg1-O2}	(-34.4)*	131.0	47.2	-122.6
Répulsion de Pauli [eV]	1.4841	2.1678	2.1646	1.2788
Electrostatique [eV]	-1.0304	-1.4118	-1.4101	-0.8307
Interaction orbitalaire [eV]	-0.06242	-0.9173	-0.9192	-0.5882
Total interaction	-0.1705	-0.1613	-0.1616	-0.1400
(" sans correction de gradient)	-0.4673	-0.5192	-0.5194	-0.4118
∆fréquence ¥	> 53.2	~ 46.4	-	-

* l'angle O-C-Mg est de 179.9024° ce qui donne une mauvaise résolution de l'angle dièdre qui est déterminé par des atomes colinéaires ** par rapport à l'oxygène le plus proche (Figure IV.E.2 page 60)

¥ expérimentalement: 35 cm⁻¹. Les fréquences obtenues par calculs KSCED (surface gelée) feront l'objet d'une étude plus détaillée au chapitre V p. 67

¥¥ CO libre calculé en PW91: 2124 cm⁻¹ et r_{co} = 1.150 Å

La fonctionnelle d'échange et de corrélation PW91 rapproche la molécule de la surface et allonge la distance CO. Le système où la molécule CO est positionnée verticalement au dessus d'un magnésium est alors aussi stable (différence de 0.01 eV) que le système où la molécule est inclinée. Pour départager ces deux adsorptions, un regard plus approfondi sur les fréquences sera fait en chapitre V.A, page 67, à l'aide de la méthode KSCED.

c) CO penché et dirigé vers l'oxygène

Les résultats de la molécule CO qui est penchée dans la direction de l'oxygène de la surface et qui est déplacée vers l'oxygène sont donnés dans le tableau ci-dessous pour différentes orientations.

r_{O-} / t- -157.5 -135.0 -121.5 -90.0 -67.5 -45.0 -22

Energie d'interaction entre la molécule CO et le cluster en électron-volt:

	100.0	-121.5	-90.0	-07.5	-45.0	-22.5	0.0
0.1291	0.3039	0.1344	0.0377	0.0343	0.0097	-0.0649	-0.0922
-	-	-	-0.1218	-	-	-	-0.0187
-	0.0731	-	-0.1794	-	0.0731	-	0.1788
-	-	-	-0.0861	-	-	-	0.4101
0.6182	0.5644	0.3939	0.1106	-0.2997	-0.1183	0.2835	0.5158
-	0.1291 0.6182	0.1291 0.3039 - 0.0731 0.6182 0.5644	0.1291 0.3039 0.1344 - 0.0731 - 0.6182 0.5644 0.3939	0.1291 0.3039 0.1344 0.0377 - - - -0.1218 - 0.0731 - -0.1794 - - - -0.0861 0.6182 0.5644 0.3939 0.1106	0.1291 0.3039 0.1344 0.0377 0.0343 - - - -0.1218 - - 0.0731 - -0.1794 - - - - -0.0861 - 0.6182 0.5644 0.3939 0.1106 -0.2997	0.1291 0.3039 0.1344 0.0377 0.0343 0.0097 - - - -0.1218 - - - 0.0731 - -0.1794 - 0.0731 - - - -0.0861 - - 0.6182 0.5644 0.3939 0.1106 -0.2997 -0.1183	0.1291 0.3039 0.1344 0.0377 0.0343 0.0097 -0.0649 - - - -0.1218 - - - - - - - - - - - - - 0.0731 -

r ₀₋ / t-	22.5	45.0	67.5	90.0	121.5	135.0	157.5	180.0
0.000	-0.0406	0.0525	0.0510	0.0377	0.2277	0.2965	0.1052	-0.0517
0.372	-	-	-	0.2118	-	-	-	-0.0106
0.745	-	0.0305	-	0.3151	-	0.4721	-	0.0955
1.117	-	-	-	0.2822	-	-	-	0.2120
1.489	0.2029	0.1177	0.1254	0.1145	0.4278	0.5979	0.6404	0.2647



Figure IV.E.5

En couleur gris clair sont représentés les atomes de magnésium, en gris foncé ceux d'oxygène et en gris "intermédiaire" l'atome de carbone.

Aucun point particulier n'a été retenu pour une optimisation dans ce système, où la molécule de CO est inclinée et déplacée vers un oxygène de la surface, aucun n'ayant une énergie d'interaction inférieure ou égale à -0.4 eV.

d) Autres cas de figures

Les calculs et représentations des surfaces d'énergie potentielles du CO penché vers le magnésium et dirigé vers l'oxygène, ainsi que penché vers l'oxygène et dirigé vers le magnésium, n'ont pas été effectués. Lors d'une optimisation de géométrie, toute la molécule est libre de se réorienter. Il a donc été estimé que les deux cas non traités pouvaient être atteints lors d'une optimisation si telle était la tendance du gradient potentiel. Les deux cas d'énergie potentielle étudiés correspondent aux deux cas limites d'adsorption la plus favorable et défavorable; les deux autres cas mentionnés, mais non calculés, étant des cas intermédiaires.
5. Détails numériques

Le modèle de cristal de MgO a été construit à l'aide du logiciel Cerius ^[119] avec une distance Mg-O de 2.106 Å, ce qui correspond à la structure cristalline à 21°C^[98]. Cette structure cristalline a été maintenue telle quelle, c'est à dire que la relaxation de la géométrie n'a pas été prise en compte. Cela signifie que le clivage {001} est considéré comme parfait et que la physisorption ne perturbe pas de manière importante la structure de la surface.

Les fréquences de vibration du CO sont déterminées sur la base de polynôme de degré deux pour obtenir le minimum de la parabole et trois pour la détermination de la courbure de la fonction. Afin de conserver le centre de masse immobile, le déplacement pour la vibration du CO en coordonnées cartésiennes est un multiple de 0.218203 Å pour l'atome de carbone, et de -0.13704 Å pour celui d'oxygène; les masses des atomes étant 12.0000 et 15.9949 uma respectivement.

¹¹⁹ Cerius2, Software Environment for Chemical Computing, Molecular Simulations Inc.

V. Résultats KSCED de l'adsorption de petites molécules sur des surfaces ioniques

V.A. Adsorption de la molécule CO sur la surface MgO(100)

Afin de représenter la surface MgO(100), les différents clusters pris en compte lors de cette étude ont été entourés dans une matrice de charges ponctuelles (+2é pour le magnésium et –2é pour l'oxygène respectivement) localisées aux positions nucléaires du cristal idéal de sorte à avoir un système total de dimension 13x13x4. La distance Mg-O a été prise égale à 2.1056 [Å], qui correspond à la structure du cristal MgO déterminée expérimentalement à 21°C ^[97].

1. Adsorption verticale, C_bas, de CO sur MgO(100)

Le système étudié consiste en une molécule de CO orientée verticalement adsorbée sur le site Mg de la surface MgO(100). Les mesures expérimentales ^[120, 102, 103 104, 105] et différents modèles théoriques (^{lab} *initio*: 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, DFT: 113, 114, 115, 116, 117] indiquent que le CO se lie faiblement à la surface MgO(100). En particulier les études de Pacchioni et col.^[84] montrent que les effets dominants de la fréquence de vibration du CO viennent de la répulsion de Pauli (nommée "wall effect" en raison de la cause de cet effet, soit la répulsion induite par deux couches fermées d'électrons lors de leur rapprochement) et non des interactions orbitalaires. En accord avec les systèmes étudiés avec de faibles interactions intermoléculaires ^[10, 11, 12], ce système semble adéquat comme modèle utilisant le formalisme KSCED (un programme deMon^[121] modifié sera utilisé pour ces calculs ^[122]) d'autant que les calculs faits en DFT supermoléculaire au chapitre IV.E page 53 ne peuvent différencier entre deux structures d'adsorption.

Les calculs ont été faits sur un petit cluster comme modèle du système $(CO...(MgO_5)^{8-})$. Afin d'étudier l'effet de la taille du cluster sur les résultats obtenus, quelques calculs ont été effectués sur un cluster comprenant (3x3x2) atomes (cluster CO...Mg₉O₉), le tout toujours entouré de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4 atomes. Le choix du modèle de cluster et du potentiel l'entourant a été fait pour des raisons techniques, atteinte de la stabilité de l'énergie, et de facilité de comparaison avec des résultats théoriques déjà publiés^[84].

A toutes les géométries de la molécule CO adsorbée considérées, la fréquence de vibration du CO a été calculée en ajustant un polynôme de degré trois sur la courbe d'énergie potentiel correspondant au déplacement atomique du mode vibrationnel du CO isolé.

D'après les résultats de Wesolowski et col.^[123], les effets de relaxation électronique de la surface sur les fréquences du CO n'affectent pas de façon significative la position du minimum de la courbe d'énergie potentielle, de l'adsorption CO...MgO(100) (r_{C-Mg} = 2.35 Å et 2.33 Å pour des calculs de densité de surface, respectivement gelée et "gelée-puis-dégelée"). La convergence des cycles "gelée-puis-dégelée" est rapide puisque la différence entre l'énergie de la deuxième itération et l'énergie convergée est seulement de 0.001 [eV].

¹²⁰ C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, *J. Chem. Phys.*, **1995**, <u>95</u>, 700

¹²¹ A. St-Amand, *Ph.D. Thesis*, Université de Montréal, **1992**

¹²² Programme deMon, St-Amant, *Ph.D. Thesis*, Université de Montréal, **1992**, modifié par T.A. Wesolowski pour correspondre au formalisme de KSCED (Kohn-Sham constrained electron density)

¹²³ T.A. Wesolowski, N. Vulliermet, J. Weber, J. Mol. Struct., THEOCHEM, 1999, 458, 151

La différence $\Delta\omega_{CO}$ de fréquence de vibration (adsorbée - libre) obtenue avec la densité de surface gelée (KSCED(1)) est en accord à 3 cm⁻¹ près avec celle obtenue avec les cycles "gelés-dégelés" (KSCED(conv)). Au minimum d'énergie KSCED(conv) (r_{C-Mg}=2.35 Å), $\Delta\omega_{CO}$ s'élève à 45 et 47 cm⁻¹ pour KSCED(1) et KSCED(conv) respectivement^[123].

Les calculs considérant le cluster de grande taille ont donc été faits en gardant la densité électronique de la surface gelée. La fonctionnelle d'échange et de corrélation prise en compte est PW91^[31].

Les énergies d'interaction CO...MgO obtenues en prenant deux modèles de clusters différents $((MgO_5)^{8-}$ et Mg₉O₉ entourés, tous deux, par une matrice de 13x13x4 charges ponctuelles) ont été retranscrites dans le tableau ci-après. Les calculs KSCED avec la densité électronique de la surface gelée permettent d'évaluer les fréquences vibrationnelles de la molécule adsorbée en fonction de la position relative de l'adsorbat par rapport à la surface. A différentes distances C-Mg de la molécule CO orientée C_bas, la fréquence de vibration du CO a été déterminée et comparée à la fréquence de vibration du CO a libre obtenue de calculs KS (2113.1 cm⁻¹).

rour [Å]	E _{int}	[eV]	$\Delta\omega_{\rm CO}$ [cm ⁻¹]		r _{C-C}	, [Å]
	(MgO ₅) ⁸⁻	Mg ₉ O ₉	(MgO ₅) ⁸⁻	Mg ₉ O ₉	(MgO ₅) ⁸⁻	Mg ₉ O ₉
2.1	-0.178	0.061	-	-	-	-
2.2	-0.234	-0.129	-	-	-	-
2.3	-0.259	-0.288	53.2	53.2	1.1469	1.1464
2.45	-0.265	-0.270	36.0	33.6	1.1484	1.1483
2.6	-0.234	-0.236	20.5	25.7	1.1487	1.1491
2.8	-0.173	-0.188	7.1	3.0	1.1488	1.1499
8	0.	.0	0	.0	1.1	515

Table V.A.1

Calculs KSCED (surface gelée) avec PW91 pour le système CO...MgO(100) et deux clusters, entourés de charges ponctuelles pour avoir un système de dimension 13x13x4, représentant la surface. En grisé les énergies d'interactions maximales. Expérimentalement $E_{int} = -0.4 \text{ eV}^{[103]}$ et $\Delta\omega_{co} = 35 \text{ cm}^{-1}$ [^{102]}.

Près du minimum de la courbe d'énergie potentielle, les effets de la taille du cluster sur les énergies d'interactions sont petits en comparaison des valeurs absolues d'énergie d'interaction. A des distances C-Mg plus courte, la différence entre les énergies dérivées de KSCED(1) augmente lorsque l'on prend des clusters de tailles différentes.

Les valeurs de $\Delta\omega_{CO}$ sont positives (déplacement de la fréquence vers le bleu) et décroissent avec l'accroissement de la distance C-Mg. L'effet de la taille du cluster sur les fréquences de vibration du CO est petit en particulier pour les courtes distances CO...surface. Le déplacement à r_{C-Mg} =2.42 Å (avec le cluster (MgO₅)⁸⁻ comme modèle de la surface), qui correspond au minimum de la courbe d'énergie potentiel KS se monte à 35 cm⁻¹ (KSCED(1)) et 36 cm⁻¹ (KSCED(conv)) en excellent accord avec l'expérience ($\Delta\omega_{CO}$ =35 cm⁻¹ [¹⁰²]).

Dans le domaine des distances r_{C-Mg} reporté dans la littérature (2.32 – 2.70 Å), la différence de déplacement KSCED(1) varie entre 15 et 48 cm⁻¹. La valeur expérimentale de $\Delta \omega_{CO}$, s'élevant à 35 cm⁻¹ [^{102]}, se trouve dans ce domaine. Pacchioni et col.^[84], sur un cluster (MgO₅)⁸⁻ et avec des calculs Hartree-Fock, obtiennent la valeur de $\Delta \omega_{CO}$ = 31 cm⁻¹ pour une distance r_{C-Mg} de 2.60 Å. A la même distance, les calculs KSCED donnent une valeur plus faible de $\Delta \omega_{CO}$, soit 20 cm⁻¹.

La longueur de la liaison CO adsorbée et dérivée des calculs KSCED est plus courte que lorsque la molécule est libre (1.1515 Å) (voir tableau ci-avant), la différence s'élève à 0.003 Å pour r_{C-Mg} = 2.42 Å. Ces

résultats corroborent les explications données dans l'appendice de l'article [6] à savoir que, l'inverse de la valeur négative du moment dipolaire, multiplié par l'énergie d'interaction, est proportionnelle à la variation de la longueur de liaison.

2. Autres adsorptions verticales

Avec l'orientation O_bas, la molécule de CO se lie de façon moins forte à la surface que dans le cas $C_{bas}^{[124, 123]}$. La fréquence de vibration du CO avec l'orientation O_bas prédit une distance d'équilibre O-Mg de 2.35 Å et 2.36 Å respectivement pour un calcul KS et KSCED(5). A la distance O-Mg de 2.35 cm⁻¹ les calculs KSCED prédisent un déplacement négatif de -9 cm^{-1} en accord avec d'autres estimations théoriques ^[125].

3. Remarques

Les effets de relaxation électronique de la surface sur les énergies KSCED, mesurées par la différence entre les énergies obtenues avec une densité électronique gelée et relaxée de la surface sont significatives. Cet effet contribue, au maximum, à 30% de l'énergie d'interaction^[123]. Cependant, les effets de relaxation de la surface n'affectent pas de façon significative la géométrie du complexe ni la fréquence de vibration de la molécule CO adsorbée. Ainsi, les calculs KSCED de surface gelée, qui demandent substantiellement moins de temps de calcul comparé aux calculs de clusters supermoléculaires Kohn-Sham, donnent une alternative valable pour l'étude de propriétés d'adsorbat physisorbé sur des surface gelée KSCED peuvent être vus comme des calculs Kohn-Sham pour la molécule adsorbée dans lequel le potentiel effectif de l'adsorbat isolé est remplacé par des termes responsables de l'interaction avec la surface.

Les énergies d'interaction tout comme la fréquence de vibration du CO pour l'orientation **C_bas** de la molécule CO ne sont pas significativement affectées par le changement de la taille du cluster utilisé pour modéliser la surface MgO(100). La différence, entre le cluster (MgO₅)⁸⁻ et Mg₉O₉, sur la distance 2.3 - 2.8 Å, vaut en moyenne 0.01 eV pour l'énergie d'interaction et 2.9 cm⁻¹ pour le déplacement des fréquences.

La plus grande stabilité, notamment visible dans les différences de fréquences de vibration, par rapport aux résultats de la DFT supermoléculaire, provient des termes approchés de l'équation de Kohn-Sham. En effet, le seul terme approché, l'échange et la corrélation, en DFT est augmenté par un autre terme approché en KSCED, soit le terme d'énergie cinétique non-additive. Pour des liaisons faibles, en calcul GGA, les approximations E_{xc} et T_s^{nadd} sont de signes opposés. Ainsi les termes approchés sont moins importants en KSCED qu'en DFT et donc l'erreur reportée sur l'énergie est moins visible. De plus il n'existe pas d'effet de BSSE en KSCED en raison de la description spécifique des sous-systèmes.

4. Adsorption inclinée du CO sur la surface MgO(100)

D'après une étude préalable en DFT (cf chapitre IV.E.4 p. 60), la molécule de CO peut s'adsorber C_bas sur l'atome de magnésium avec un angle de 0° et de 41° par rapport à la normale de la surface MgO(100). Ces deux cas d'adsorption sont proches en énergie d'interaction, l'orientation inclinée étant préférée lors d'un calcul LDA (-0.52 eV par rapport à -0.47 eV) tandis que lors d'un calcul avec la fonctionnelle PW91 la différence d'énergie d'interaction est trop proche (-0.16 eV à -0.17 eV) pour pouvoir prédire l'orientation menant au produit le plus stable. Afin de différencier, par leurs fréquences, les deux

¹²⁴ Note de T.A. Wesolowski

¹²⁵ S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **1970**, <u>19</u>, 553, K.M. Neyman, N. Rosch, *Chem. Phys.*, **1993**, <u>177</u>, 561

orientations, cette dernière géométrie a été reprise pour un calcul KSCED-DFT; l'autre cas ayant déjà été traité préalablement puisqu'il s'agit de l'adsorption verticale **C_bas** sur le site Mg²⁺.

Le cluster choisi a les dimensions 2x2x2 inclus dans une matrice de charges ponctuelles pour que le système total soit de dimension 13x13x4. Le potentiel d'échange et de corrélation est PW91^[31] et l'énergie cinétique non-additive PW91K^[126, 11].

Par rapport à la géométrie optimisée préalablement (représentée par * dans le tableau ci-après), deux points qui éloignent la molécule de la surface de 0.2 Å et 0.5 Å, ainsi qu'un point qui rapproche la molécule de 0.5 Å ont été calculés, l'angle de l'axe moléculaire avec le plan de la surface étant conservé inchangé. Les valeurs relatives (E_{int} , $\Delta \omega$ et Δr_{CO}) sont obtenues en faisant la soustraction des valeurs de la molécule adsorbée à la molécule libre (soustraction respective de 2113.1 cm⁻¹ et 1.1515 Å pour la fréquence de vibration et la longueur de liaison du CO libre).

Table V.A.2

r _{Mg-C} [Å]	E _{int} [eV]	$\Delta\omega_{CO}$ [cm ⁻¹]	∆r _{CO} [Å]
1.776	0.62	222.3	-0.0186
2.276*	-0.17	46.4	-0.0033
2.476	-0.20	31.4	-0.0018
2.776	-0.18	18.8	-0.0010
Exp.	-0.4	35	/

Calculs KSCED (surface gelée) avec PW91 pour le système CO...MgO(100) penché et un cluster 2x2x2, entourés de charges ponctuelles pour avoir un système de dimension 13x13x4, représentant la surface.

* minimum donné en calcul DFT sans charge ponctuelle

L'énergie d'adsorption la plus stable est pour une distance supérieure d'environ 0.1 Å de celle trouvée préalablement. L'énergie d'interaction est alors de -0.21 eV, la différence de fréquence est alors de 33 cm⁻¹, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale. La différence de liaison de la molécule CO adsorbée et libre tend vers zéro quand la distance de la molécule à la surface s'accroît.

Avec les résultats $E_{int} = -0.27 \text{ eV}$ pour $r_{C-Mg} = 2.42 \text{ Å}$ et $\Delta \omega_{CO} = 35 \text{ cm}^{-1}$ pour l'adsorption C_bas sur le cluster $(MgO_5)^{8-}$ et $E_{int} = -0.21 \text{ eV}$ pour $r_{C-Mg} = 2.38 \text{ Å}$ et $\Delta \omega_{CO} = 33 \text{ cm}^{-1}$ pour l'adsorption penché C_bas sur le cluster Mg_4O_4 il n'est pas possible de rendre compte d'une adsorption privilégiée.

V.B. Etude du CO sur la surface ZnO(1010)

Un système similaire à celui étudié précédemment a été pris en considération, il s'agit de la molécule de CO (C_bas) adsorbée sur le site Zn de la surface ZnO(1010). Le relativement faible déplacement expérimental de la fréquence de vibration (59 cm^{-1 [127]}, 47 cm^{-1 [128]}) de la molécule adsorbée sur la surface ZnO et la faible énergie d'interaction expérimentale (-0.52 eV ^[129], -0.48 eV ^[130]) indiquent que le CO est physisorbé sur cette surface, ce qui a été confirmé pas des études théoriques (semi-empiriques ou

¹²⁶ La fonctionnel PW91K est obtenue de la fonctionnelle d'échange PW91(J.P. Perdew, Y. Wang, in: *Electronic Structure of Solids'91*(P.Ziesche and H. Eschrig, Eds), p. 11. Academie Verlag, Berlin 1991) en utilisant le chemin proposé par H. Lee, C. Lee, R.G. Parr, *Phys. Rev. A*, **1991**, <u>44</u>, 768

¹²⁷ K.L. D'Amico, F.R. McFeely, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, <u>105</u>, 6380

¹²⁸ D. Scarano, G. Spoto, A. Zecchina, *Surf. Sci.*, **1989**, <u>211-212</u>, 1012

¹²⁹ R.R. Gay, M.H. Nodine, V.E. Henrich, H.J. Ziegler, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, <u>102</u>, 6752

¹³⁰ V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, A. Reller, *J. Chem. Soc. Faraday trans.* 1, **1989**, <u>85</u>, 855

ab initio)^[131, 132, 133,134]. Ce système ressemble fortement à celui décrit ci-avant, soit CO sur MgO(100). Dans le cas KSCED, les deux systèmes diffèrent seulement par le terme responsable de l'interaction avec la surface dans le potentiel effectif, le niveau quantique de la description de la molécule CO étant le même.

Contrairement au cristal MgO qui est cubique face centrée (groupe d'espace F4/m-32, n°225), le cristal ZnO est un réseau hexagonal (groupe d'espace P63mc, n°186) et ses paramètres de maille à 22°C sont a=3.250 Å et c=5.207 Å ^[135].

Scarano et col.^[128] ont étudié le microcristal ZnO au moyen d'un microscope électronique à transmission à haute résolution; ils ont trouvé que la face dominante est la $(10\overline{1}0)$. Sur la base de spectre IR, les auteurs déduisent que le CO est adsorbé sur cette face sur le site Zn de façon à former une structure linéaire. En accord avec les études de spectroscopie photoélectronique^[129] du CO lié sur une terrasse propre de la surface $(10\overline{1}0)$, les molécules de CO sont adsorbées sur le site Zn et penchées de 30° par rapport à la normale à la surface.

Comme il a été montré par Jaffe et col.^[131] la structure de la surface $ZnO(10\overline{1}0)$ diffère de celle du cœur du cristal. La condition nécessaire pour la prédiction exacte de l'énergie de liaison est la connaissance de la relaxation de la surface $ZnO(10\overline{1}0)$. La détermination de la structure de la surface de $ZnO(10\overline{1}0)$ est cependant hors du sujet de ce travail.

1. Influence de la taille du cluster sur la description de l'adsorption du CO orienté verticalement C bas sur l'atome Zn^{2+} de la surface $ZnO(10\overline{1}0)$

Dans cette partie, la surface de $ZnO(10\overline{1}0)$ a été représentée par un cluster $(Zn^{2^+}, (ZnO_3)^{4^-}$ ou $Zn_9O_9)$ avec une densité électronique gelée, entouré par une matrice de charges ponctuelles (PC, "point charges") (+2é pour les atomes de zinc et –2é pour les atomes d'oxygène), ou, à titre de référence, à l'aide de charges ponctuelles seules. Dans tous les cas, les limites totales du système sont définies par une matrice de dimension 13x13x4.

- **cluster 0**: uniquement des charges ponctuelles
- cluster 1: atome Zn²⁺ + PC
- cluster 2: (ZnO₃)⁴⁻ + PC
- **cluster 3**: Zn₉O₉ + PC

¹³¹ J.E. Jaffe, N.M. Harrison, A.C. Hess, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1994**, <u>49</u>, 11153

¹³² J.E. Jaffe, A.C. Hess, *J. Chem. Phys.*, **1996**, <u>104</u>, 3348

¹³³ J.B.L. Martins, E. Longo, J. Andres, C.A. Taft, *J.Mol.Struct., THEOCHEM*, **1996**, <u>363</u>, 249

¹³⁴ J.B.L. Martins, E. Longo, C.A. Taft, J. Andres, *J.Mol.Struct., THEOCHEM*, **1997**, <u>397</u>, 147

¹³⁵ P. Villars, L.D. Calvert *Pearson's Handbook of Cristallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 4, p. 4794, ASM International, Materials Park, OH **1991**

Figure V.B.1 les différents clusters avec une partie des charges ponctuelles (le système total ayant les dimensions 13x13x4) avec une molécule de CO positionnée perpendiculaire à la surface ZnO(1010).



En blanc les atomes d'oxygène, en gris foncé ceux de zinc et en gris clair celui de carbone.

Le **cluster 0** a été utilisé à des fins de référence pour séparer les effets des interactions électrostatiques des contributions à courte distance. Le **cluster 1** inclut uniquement le plus proche atome de la surface vis à vis de la molécule CO, tandis que le cluster le plus grand (**cluster 3**) est utilisé pour modéliser une section ZnO(3x3x2) de la surface. La structure du cluster a été définie par le clivage ($10\overline{10}$) de la structure cristalline idéale à 22° C ^[135]. Les calculs ont été effectués pour l'orientation **C_bas** de la molécule CO adsorbée sur le site Zn de ZnO($10\overline{10}$). Une orientation verticale de la molécule CO adsorbée et une structure de surface rigide non relaxée ont été prises pour des raisons de simplicité lors de l'étude de l'effet du choix de la taille du cluster sur l'énergie d'interaction, la fréquence de vibration et la longueur de liaison de la molécule CO.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation PW91 (Ex et Ec donné par Perdew et Wang^[31]) a été utilisée. La fonctionnelle PW91K^[126] a été employée pour décrire l'énergie cinétique non-additive et la fonctionnelle dérivée associée.

Propriétés	r _{C-Zn} [Å]	E _{int} [eV]	$\Delta\omega_{\rm CO}$ [cm ⁻¹]	∆r _{CO} [Å]
cluster 0	2.5 à 2.9	-0.28 à -0.56	16.5 à 17.2	-0.0015 à -0.0019
cluster 1	2.57	-0.27 *	54.0	-0.0046
cluster 2	2.71	-0.16 **	20.0	-0.0021
cluster 3	2.90	-0.03	19.4	-0.0020
exp	-	$-0.48^{[130]} - 0.52^{[129]}$	47 ^[128] 59 ^[129]	-

Table V.B.1

Calculs KSCED avec PW91 et les clusters entourés par une matrice de charges ponctuelles de sorte à avoir un système de dimensions 13x13x4

 $*E_{int}^{KSCED(2)}$ = -0.27 eV, $E_{int}^{KSCED(5)}$ = -0.28 eV

** $E_{int}^{KSCED(2)}$ = -0.16 eV, $E_{int}^{KSCED(5)}$ = -0.16 eV

 $\omega_{CO \ libre} \ KSCED = 2113,1 \ cm^{-1}, r_{CO \ libre} = 1.1515 \ Å$

a) Energie d'interaction pour KSCED(1) à KSCED(5)

Les calculs avec une surface gelée (KSCED(1)) négligent les effets de relaxation de la densité électronique. Pour étudier leur importance, un calcul "gelée-et-dégelée" a été effectué. Les effets de la relaxation de la densité électronique de la surface sur les énergies de liaison ont été analysés pour le cluster $(ZnO_3)^{4-}$ (**cluster 2**). Les résultats de la densité gelée (KSCED(1)) et relaxée (KSCED(2)) de la surface ont été représentés dans la figure ci-après.

Graphique V.B.1



KSCED(1)-KSCED(5) pour le système CO...(ZnO₃)⁴⁻, entouré de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4, en PW91

Geler la densité électronique de la surface donne de faibles erreurs d'énergie de liaison. Les courbes d'énergie potentielle KSCED(1) et KSCED(2) sont quasiment non distinguables à des distances C-Zn moyennes/intermédiaires tandis qu'à des distances C-Zn plus courtes, la densité électronique de la surface abaisse légèrement l'énergie totale. L'énergie totale de liaison s'élève à -0.14 eV pour r_{C-Zn} =2.5324 Å.

Un test de calcul avec plus d'itérations "gelée-dégelée" montre que les cycles convergent rapidement (la différence d'énergie KSCED(2) et KSCED(5) diffèrent de moins de 0.0001 eV).

b) Influence de la taille du cluster sur l'énergie d'interaction

Le graphique suivant montre l'énergie d'interaction en fonction de la distance r_{C_Zn} pour les trois clusters considérés:

Graphique V.B.2



Energie d'interraction pour le système CO...ZnO($10\overline{10}$), entouré de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4, en PW91

Comme attendu, le modèle de charges ponctuelles donne une idée qualitativement fausse, lors de l'approche de la molécule CO sur le modèle de la surface, pour de courtes distances C-Zn. L'emploi d'un cluster, même le plus petit possible (l'atome Zn²⁺), inverse cette tendance et amène à une forte répulsion aux distances C-Zn courtes.

La distance C-Zn au minimum de la courbe d'énergie potentielle KSCED est égale à 2.71 Å pour le **cluster 2** et l'énergie d'interaction s'élève à -0.16 eV. Cette énergie d'interaction est inférieure aux énergies d'adsorption tant expérimentales (-0.48 eV ^[130] et -0.52 eV ^[129]) que dérivées des calculs théoriques (semi-empiriques -1.35 à -1.84 eV ^[133] pour r_{c-Zn} entre 1.988 Å et 2.137 Å ou *ab initio*: -0.41 eV réf. [132] à r_{c-Zn} =2.705 Å).

L'énergie d'interaction CO...ZnO augmente en valeur absolue de façon significative, si la molécule CO approche la surface de manière non verticale mais inclinée d'un angle de 30° par rapport à la normale de cette surface (comme indiqué par les mesures expérimentales^[128]). L'énergie d'interaction calculée en prenant le **cluster 2** avec cette orientation non verticale du CO est de -0.45 eV pour une distance C-Zn égale à 2.5324 Å, ce qui est en très bon accord avec l'expérience. Le graphique de l'énergie d'interaction en fonction de la distance r_{C Zn} est représenté ci-après.

Graphique V.B.3



Energie d'interraction pour le système $CO...(ZnO_3)^{4-}$, entouré de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4, en PW91

c) Longueur de liaison

La figure ci-après montre la longueur de la liaison du CO adsorbé, calculée pour différentes distances C-Zn pour la molécule CO orientée verticalement.



Graphique V.B.4

Longueur de liaison r_{co} pour le système CO...ZnO(1010), entouré de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4, en PW91

Les longueurs de liaison CO provenant des calculs KSCED(1) sont plus courtes que la longueur de liaison du CO libre (les calculs Kohn-Sham donnant un r_{CO} égal à 1.1515 Å), pour tous les clusters incluant

au moins un atome de la surface. A une distance C-Zn égale à 2.5324 Å, la longueur de liaison du CO en KSCED(1) est plus courte de 0.005, 0.004 et 0.006 Å pour les clusters de Zn^{2+} , $(ZnO_3)^{4-}$ et Zn_9O_9 . A des distances C-Zn plus courtes, la longueur de liaison CO est encore plus faible.

Le modèle de charges ponctuelles de la surface ZnO n'apporte pas de changement significatif dans la longueur de liaison du CO adsorbé comparé au CO libre ($r_{CO \ libre}$ = 1.1515 Å). Ce changement étant relativement petit, il ne varie pas de façon significative en fonction de la distance C-Zn.

d) Fréquence de vibration

La méthode HREELS ("Hight Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy") a été utilisée par D'Amico et col.^[127] pour étudier l'interaction du CO avec la surface $ZnO(10\overline{1}0)$. La perte de caractères symétriques à 2'202 cm⁻¹ a été assignée au mode de vibration C-O de la molécule CO adsorbée. Comparé au spectre IR du CO libre, le déplacement vers le bleu de la fréquence s'élève à 59 cm⁻¹. Plus récemment, Scarano et col.^[128] ont obtenu un pic IR à 2'190 cm⁻¹ ($\Delta\omega$ =47 cm⁻¹) pour une limite de recouvrement de la surface par CO tendant vers zéro. Cette fréquence a été attribuée au CO lié linéairement sur le site Zn.

La fréquence de vibration du CO adsorbé sur la surface $ZnO(10\overline{1}0)$ a été comparée avec la fréquence de vibration du CO libre obtenu de calculs KS(PW91) (2'113.1 cm⁻¹). Le déplacement de fréquence ($\Delta\omega_{CO} = \Delta\omega_{CO adsorbé} - \Delta\omega_{co libre}$) obtenue en utilisant différents modèles de la surface avec l'approche KSCED(1) a été représentée en figure ci-après pour quelques distances C-Zn.



Graphique V.B.5

Déplacement de fréquence entre la molécule de CO adsorbée sur la surface ZnO(1010), entourée de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4, et la molécule de CO libre en PW91

La distance d'équilibre C-Zn n'a pas été déterminée expérimentalement. Différentes études *ab initio*, prenant en compte des clusters pour la surface, donnent pour un minimum d'énergie une distance C-Zn entre 2.3 et 2.7 Å ^[132, 134]. Aux distances C-Zn comprises entre r_{C-Zn} = 2.4 -2.75 Å, la différence de fréquence varie dans les limites suivantes: 71.8 à 26.9 cm⁻¹ pour le **cluster 1** (Zn²⁺), 70.7 à 17.1 cm⁻¹ pour le **cluster 2** (ZnO₃)⁴⁻ et 68.9 à 25.4 cm⁻¹ pour le **cluster 3** (Zn₉O₉).

Au minimum d'énergie, avec la distance C-Zn s'élevant à 2.5324 Å, obtenu de calculs Kohn-Sham supermoléculaire pour le **cluster 3**, la différence de fréquence égale, respectivement, 50.0, 42.1 et 38.5 cm⁻¹

pour les **clusters 1-3**. Ces résultats sont en accord avec les mesures expérimentales (47 cm⁻¹ ^[128] et 59 cm⁻¹ ^[127]. Dans le même intervalle de distance C-Zn ($r_{C-Zn} = 2.4 - 2.75$ Å), le modèle de charges ponctuelles (**cluster 0**) donne une valeur comprise entre 15.5 et 16.9 cm⁻¹. Le modèle de charges ponctuelles donne un faible déplacement de fréquence qui ne varie pas de façon significative avec la distance C-Zn (voire figure ci-avant). Ceci est en accord avec les résultats des analyses des différentes contributions à $\Delta\omega_{CO}$ du CO adsorbé sur une surface de MgO(100) faites par Pacchioni et col.^[111]. Leur étude indique que les effets électrostatiques sont de loin moins significatifs que ceux identifiés comme "wall effect" et dûs à la répulsion de Pauli.

L'effet de la taille du cluster sur les résultats KSCED(1) est, pour une distance intermédiaire de r_{C-Zn} =2.5324 Å, au maximum de 11 cm⁻¹.

e) Remarques

L'énergie d'interaction, comme la fréquence de vibration du CO, lors de l'orientation C_bas de la molécule CO ne sont pas significativement affectées par le choix de la taille du cluster utilisé pour modéliser la surface MgO(100) ou ZnO($10\overline{1}0$).

Le déplacement de fréquence obtenue en utilisant des calculs KSCED de surface gelée est en bon accord avec les mesures expérimentales. Le CO physisorbé interagit de manière très localisée avec la surface ZnO(1010) comme cela a été mis en évidence par la faible influence de la taille du cluster sur la géométrie du CO et sa fréquence de vibration. De bons résultats qualitatifs ont été obtenus en prenant déjà le plus petit cluster considéré (qui était constitué seulement de l'ion Zn²⁺) alors que des clusters plus grands donnent de bons accords avec l'expérience. Le fait que les interactions électrostatiques à longue distance n'influencent pas significativement la fréquence de vibration du CO, qui est déterminée par des interactions locales avec la surface, corrobore le modèle appliqué dans lequel la relaxation structurale de la surface a été négligée et l'adsorption verticale considérée.

Ces résultats, autant que ceux présentés pour la surface de MgO(100)^[123], indiquent que la contribution dominante au déplacement de la fréquence de vibration du CO accompagnant la physisorption du CO sur de telles surfaces d'oxyde métallique inerte provient de la répulsion de Pauli et non des interactions électrostatiques à longue distance. Cette conclusion est en accord avec les analyses faites par Pacchioni et col.^[111] sur les contributions au déplacement de fréquence du CO lors de l'adsorption sur la surface MgO(100). Les études montrent que la contribution dominante est due à la répulsion de Pauli ("wall effect") qui est représentée dans le modèle appliqué ici par la composante d'énergie cinétique non-additive du potentiel effectif.

2. Influence des charges ponctuelles sur la description de l'adsorption du CO orienté à 30°, C_bas, sur l'atome Zn de la surface ZnO(1010)

Dans le premier cas (**PW91**), le CO est placé avec un angle de 30° par rapport à la normale de la surface ZnO($10\overline{10}$) sur un cluster (ZnO₃)⁴⁻ entouré de charges ponctuelles +2 électrons, -2 électrons pour représenter les atomes de zinc et d'oxygène d'un système total de dimension 13x13x4. Dans le second (**PW91_no**), les charges ponctuelles ont été supprimées, le cluster seul représente alors la surface. Cette angle de 30° correspond à l'étude de spectroscopie photoélectronique de Gay et col.^[129].

Table V.B.2

r _{CO_Zn} [Å]	Energies c [e	l'interaction :V]	Déplace fréquenc	ement de ces [cm ⁻¹]	Différence c [Å] par rap lit	le liaison r _{co} oport à CO ore
	PW91	PW91_no	PW91	PW91_no	PW91	PW91_no
2.00	0.32	0.38	257.6	175.3	-0.0264	-0.0211
2.20	-0.22	0.00	143.9	115.0	-0.0150	-0.0146
2.40	-0.42	-0.16	78.3	92.6	-0.0085	-0.0116
2.53	-0.45	-0.21	58.6	76.1	-0.0058	-0.0104
2.60	-0.45	-0.23	49.0	71.7	-0.0047	-0.0100
2.75	-0.43	-0.24	28.6	56.2	-0.0032	-0.0089
2.85	-0.41	-0.24	20.3	58.2	-0.0024	-0.0089
3.00	-0.37	-0.23	16.1	50.5	-0.0012	-0.0081
exp.	-0.48 ^[130] c	ou -0.52 ^[129]	47 ^[128] c	bu 59 ^[129]		

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système CO...(ZnO₃)⁴⁻, entouré de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4, en PW91.

Les énergies d'interaction données par **PW91** pour un cluster non inclus dans une matrice de charges ponctuelles semblent trop faibles (-0.25 eV pour une distance de 2.82 Å) par rapport au cluster entouré de charges ponctuelles (-0.46 eV pour une distance 2.57 Å).

Au minimum estimé d'énergie d'interaction, $r_{CO_{Zn}}$ 2.57 Å et 2.82 Å pour les descriptions **PW91** et **PW91_no**, le déplacement de fréquence entre la molécule adsorbée et non adsorbée est de 53.4 cm⁻¹ et de 57.8 cm⁻¹ respectivement, cette différence de fréquence correspond à la fréquence de la molécule adsorbée moins celle de la molécule libre.

Comme attendu, les différences de géométrie entre la molécule adsorbée et libre tendent vers zéro lorsque la surface est plus éloignée. Les effets à longue distance sont plus marqués lorsque le cluster n'est pas entouré de charges ponctuelles.

La description de la surface $ZnO(10\overline{1}0)$ sans charges ponctuelles n'est pas bonne principalement à cause de l'énergie d'interaction trop faible.

3. Influence des fonctionnelles d'échange et de corrélation sur la description de l'adsorption du CO orienté à 30°, C bas, sur l'atome Zn^{2+} de la surface $ZnO(10\overline{1}0)$

Sur le $(ZnO_3)^{4-}$ entouré de charges ponctuelles +2é pour le zinc et -2é pour l'oxygène afin d'obtenir un système total de dimension 13x13x4, différentes fonctionnelles ont été prises en compte. Il s'agit de **PW91**, **PW86**, **BP** et **LDA**.

Туре	GGA			LDA
Notation/	D\\/Q1	DW86	BD	SV/M/N
fonctionnelle	FVVJI	FWOO	DF	3777
Echange (x)	PW91(x) ^[31]	P86(x) ^[136]	B(x) ^[29]	S (x) ^[26]
Corrélation (c)	PW91(c) ^[31]	P86 (c) ^[30]	P86 (c) ^[30]	VWN (c) [27]
Cinétique non- additive (K)	PW91(K) ^[126,10]	P86 (K) ^[137]	P86 (K) ^[137]	TF ^[22, 23]

Si l'on réunit les différents maximums d'énergie d'interaction obtenus pour chaque fonctionnelle considérée, dans un tableau on obtient:

Table V.B.3

	r _{C-Zn} [Å]	E _{int} [eV]	$\Delta\omega_{\rm CO} [\rm Cm^{-1}]$	Δr _{CO} [Å]
PW91	2.57	-0.46	53.4	-0.005
PW86	2.67	-0.35	45.0	-0.001
BP	2.64	-0.35	43.6	-0.003
LDA	2.73	-0.37	33.2	-0.009
Exp.	/	-0.48 ^[130] ou -0.52 ^[129]	47 ^[128] ou 59 ^[129]	1

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système CO...(ZnO₃)⁴, entouré de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4, avec différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation.

avec r_{C_Zn} [Å] pour la distance du carbone de CO à l'atome Zn de la surface, E_{int} pour l'énergie d'interaction, $\Delta\omega_{CO}$ pour le déplacement de fréquence de vibration de la molécule adsorbée et libre et Δr_{CO} pour la différence entre la longueur de liaison CO adsorbée et libre.

La liaison r_{CO_Zn} de la molécule CO non adsorbée vaut 1.1515 Å en calcul **PW91**, 1.1545 Å en **PW86**, 1.1526 Å avec **BP**, et 1.1457 Å en **LDA**.

Les déplacements de fréquence entre la molécule CO adsorbée et libre sont positives pour l'orientation **C_bas** comme c'est prévu par l'expérience. Pour les distances correspondants au minimum d'énergie, 2.57 Å, 2.67 Å, 2.64 Å et 2.73 Å pour les cas **PW91**, **PW86**, **BP** et **LDA**, les déplacements de fréquences sont respectivement de 53.4 cm⁻¹, 45.0 cm⁻¹, 43.6 cm⁻¹ et 33.2 cm⁻¹.

L'adsorption C_bas sur le site Zn induit une réduction de la liaison CO quelque soit la fonctionnelle prise en compte.

En fonction des géométries obtenues et des propriétés calculées, les résultats sont stables, quelque soit la fonctionnelle utilisée, toutefois ceux obtenus par la fonctionnelle PW91^[31] sont plus proches des données expérimentales.

¹³⁶ J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1986**, <u>B 33</u>, 8800

 ¹³⁷ La fonctionnel P86K est obtenue de la fonctionnelle d'échange P86(J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, <u>B</u>
 <u>33</u>, 8822) en utilisant le chemin proposé par H. Lee, C. Lee, R.G. Parr, *Phys. Rev. A*, **1991**, <u>A 44</u>, 768

4. Influence de l'orientation sur la description de l'adsorption de CO sur la surface $ZnO(10\overline{1}0)$

Sur le $(ZnO_3)^{4-}$ entouré de charges ponctuelles +2é pour le zinc et -2é pour l'oxygène afin d'obtenir un système total de dimension 13x13x4, différentes orientations ont été prises en considération. Il s'agit de C_bas où la molécule de CO est placé verticalement (**CO_0**°) vis à vis de la surface ZnO(1010), de C_bas (**CO_30**°) et O_bas (**OC_30**°) où la molécule de CO est positionnée à 30° par rapport à la normale à la surface. Les calculs ont été effectués avec la fonctionnelle PW91^[31].

L'adsorption O_bas (**OC_30**°) est thermodynamiquement moins stable que les orientations C_bas (**CO_0**°, **CO_30**°). Une interpolation des énergies d'interaction donne:

	r _{CO-Zn} [Å]	E _{int} [eV]	$\Delta\omega_{CO}$ [cm-1]	∆r _{CO} [Å]
CO_0°	2.71	-0.16	20.0	-0.0021
CO_30°	2.57	-0.46	53.4	-0.005
OC_30°	2.60	-0.22	0.0	0.0010
exp.	/	-0.48 ^[130] -0.52 ^[129]	47 ^[128] 59 ^[129]	/

Table V.B.4

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système CO... $(ZnO_3)^4$, entouré de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4, en PW91 pour différentes orientations. Pour la molécule de CO libre r_{co} = 1.1515 Å, ω_{co} = 2113.1 cm⁻¹

 r_{CO_Zn} [Å] donne la distance du carbone de CO à l'atome Zn de la surface. Lors de l'inversion de la molécule (**OC_30**°), c'est la distance de l'oxygène à l'atome de zinc, en Angström, qui est pris en considération. L'abréviation exp. correspond aux valeurs expérimentales.

La fréquence expérimentale du CO est déplacée vers le bleu de 59 cm⁻¹ ^[129] ou de 47 cm⁻¹ ^[128].

Les deux orientations C_bas sont acceptables sur le seul critère de la fréquence de vibration. Mais l'orientation **CO_30°** correspond aux valeurs expérimentales si l'on considère tant le déplacement de fréquence de vibration de la molécule CO adsorbée et libre que l'énergie d'interaction. Cette angle d'inclinaison avec la normale à la surface est trouvé par FTIR ^[129].

Pour des distances au minimum d'énergie d'interaction, on trouve une diminution de la distance r_{CO} pour l'orientation **C_bas**, tant pour **CO_0°** que pour **CO_30°**, alors que l'on a une augmentation de cette liaison pour l'orientation **O_bas**.

Les moments dipolaires de la molécule CO, pour les trois orientations retenues dans le tableau précédent, donnent les résultats suivant, avec la fonctionnelle PW91^[31]:

Table V.B.5

	r _{CO-Zn} [Å]	μ [debye]
CO_0°	2.71	0.497
CO_30°	2.57	0.659
OC_30°	2.60	0.411
CO libre calculé	/	-0.174
CO libre exp.	/	0.110 ^[71]

Calcul KSCED (surface gelée) du moment dipolaire de CO adsorbé sur le cluster (ZnO₃)⁴⁻, entouré de charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4, en PW91 pour différentes orientations.

L'adsorption du CO sur la surface ZnO(1010) augmente la valeur du moment dipolaire de cette molécule lorsque l'atome de carbone se trouve en interaction avec un atome de zinc de la surface. Le moment dipolaire de la molécule CO est inversé lorsque la molécule est positionnée avec l'atome d'oxygène proche d'une atome de zinc de la surface.

Afin d'avoir une idée sur le phénomène physique du changement de la liaison CO, l'orbitale 5σ du CO libre, **CO_30°** et **OC_30°** a été représentée graphiquement.

La représentation de l'orbitale 5σ du CO libre et du CO adsorbé sur le cluster de $(ZnO_3)^{4-}$ entouré de quelques charges ponctuelles montre un transfert de charges vers l'atome d'oxygène.

Figure V.B.2



Représentation de l'orbitale 5σ du CO libre (r_{CO} = 1.1515) et du CO adsorbé sur le cluster de (ZnO_3)⁴⁻ (r_{CO} = 1.1494 Å) entouré de quelques charges ponctuelles

Les atomes d'oxygène, de carbone et de zinc sont représentés en dégradé de gris avec des boules plus grosses pour le cluster que pour les charges ponctuelles dont seule une partie est visible sur le dessin, la totalité du système ayant les dimensions 13x13x4.

L'orbitale 5σ est, visuellement, située principalement sur le carbone, et peu sur l'oxygène, c'est une orbitale liante de par sa contribution sur la liaison CO. Lors de l'adsorption sur la surface MgO(100) la densité de charge sur la liaison, par rapport à la molécule libre, augmentent ce qui se traduit par un rapprochement des courbes de niveaux.

Si l'on regarde de plus près le cas O_bas:

Figure V.B.3



Représentation de l'orbitale 5σ du OC adsorbé sur le cluster de $(ZnO_3)^{4-}$ ($r_{CO} = 1.1525$ Å) entouré de quelques charges ponctuelles

une déformation des courbes de niveaux en direction de l'atome d'oxygène, soit vers la surface, est visible.

Par de simples considérations électrostatiques, Ferrari et col.^[6] expliquent les caractéristiques importantes, en présence d'un simple cation, du moment dipolaire de la molécule $CO^{[138]}$. Ainsi un champ électrique dû à une charge positive renforcera le caractère covalent de la liaison CO pour C_bas en attirant la densité électronique sur cette liaison; par contre pour le cas O_bas, la densité électronique est déplacée sur l'atome d'oxygène ce qui affaiblit la liaison covalente et donc allonge la distance r_{CO} .

Dans la méthode KSCED, les transferts de charge ne sont pas rendus possibles en raison de la description du système. En effet les deux sous-systèmes (surface puis molécule adsorbée) voient leur densité électronique gelée et dégelée à tour de rôle (où la surface seule est gelée pour KSCED(1) plus simplement appelé ici KSCED). Lors du modèle de la surface avec des charges ponctuelles uniquement, la longueur de la liaison CO n'était pas touchée.

5. Remarques

Les deux paramètres que sont l'énergie d'interaction et la fréquence de vibration sont nécessaires pour identifier une géométrie d'adsorption. D'après ces considérations, la molécule de CO est orientée **C_bas** sur le site Zn, à une distance de 2.57 Å et avec un angle de 30° par rapport à la normale de la surface.

V.C. Molécule de CO, C_bas, sur le site cationique Na¹⁺ de la surface NaCl(100) (cluster NaCl₅⁴⁻)

1. Données expérimentales

D'après Heidberg et col.^[139] qui ont effectués des mesures en IR polarisé, à des températures inférieures à 35 K deux bandes d'absorption ont été observées. Celle de plus haute fréquence, visible à

¹³⁸ K. Kirby-Docken, B. Liu, *J. Chem. Phys.*, **1977**, <u>66(10)</u>, 4309

¹³⁹ J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Suhren, H. Heiss, *Surf. Sci.*, **1992**, <u>269-270</u>, 128

toute température vaut 2155.2 cm⁻¹ (soit un déplacement ($\Delta \omega = 12 \text{ cm}^{-1}$) par rapport au CO libre (2143 cm⁻¹)) à 8 K pour un recouvrement de la surface de 0.3, et est dûe à une transition de moment dipolaire perpendiculaire à la surface. La composante à plus basse énergie, à 2149.21 cm⁻¹ pour un recouvrement de 0.3, est induite par une transition de moment dipolaire parallèle à la surface. Son intensité s'accroît avec la décroissance du recouvrement de la surface. L'adsorption d'une seconde couche tout comme l'adsorption sur un site défectueux semblent exclues par Heidberg et col. Le spectre leur semble plutôt interprétable pour deux molécules par unité de maille d'adsorbat sur un site identique, qui seraient penchées par rapport à la normale à la surface. L'étude de mélanges isotopiques corrobore cette structure.

Pour un recouvrement de 50%, Disselkamp et col.^[140] ont trouvé une fréquence de 2154.95 cm⁻¹, ce qui correspond à l'étude ultérieure de Heidberg et col. Ils en déduisent qu'avec un recouvrement (θ) de 0%, la fréquence devrait être de 2159 cm⁻¹, soit un déplacement de 16 cm⁻¹ vis à vis de la molécule de CO libre. L'énergie d'interaction est alors de -0.15 +/-0.02 eV pour un CO perpendiculaire à la surface.

D'après Richardson et col.^[141], dans une étude plus ancienne, la molécule de CO est définie comme alignée perpendiculairement à la surface NaCl(100) sur un ion Na⁺ avec une énergie d'interaction de 0.17 eV et une fréquence de 2154 cm⁻¹.

Les atomes de Na et CI sont déplacés hors du plan, lors d'un calcul *ab initio* ^[142], de 0.014 Å et 0.049 Å respectivement, soit environ 1%. Ils en concluent que la structure de la surface propre ne diffère pas grandement de la surface idéale.

2. CO sur NaCl(100) en calcul KSCED

La faible énergie d'adsorption, ainsi que le faible déplacement de la fréquence de vibration lors de l'adsorption, indiquent l'absence de liaison chimique entre la molécule et la surface. On peut donc s'attendre à ce qu'une description à l'aide de la méthode KSCED décrive de manière satisfaisante l'adsorption de se système. Comme lors de l'adsorption du CO sur MgO(100), et sur ZnO($10\overline{10}$), les atomes décrivant le cristal NaCl sont positionnés tels que donnés par la cristallographie et prédéfinis dans Cerius^[119], c'est à dire comme dans leur position dans le cœur du cristal qui est cubique face centrée (de groupe d'espace F4/m-32/m, n°225 avec un paramètre de maille a = 5.62 Å). La relaxation de la géométrie du cristal n'est pas prise en compte dans cette étude. Et seule la surface NaCl(100) a été considérée, les plans de clivage de NaCl montrant, par AFM ("Atomic Force Microscopy")^[139], de larges régions sans imperfections.

¹⁴⁰ R. Disselkamp, H.-C. Chang, G. E. Ewing, *Surf. Sci.*, **1990**, <u>240</u>, 193

¹⁴¹ H.H. Richardson, G.E. Ewing, *Journal of Electron Scpectroscopy and Related Phenomena*, **1987**, <u>45</u>, 99 ¹⁴² M.-N. Carré, D. Lemoine, S. Picaud, C. Girardet, *Surf. Sci.*, **1996**, <u>347</u>, 128



Figure V.C.1 schéma du système CO...NaCl(100)

C_bas correspond à un angle α de 0° par rapport à la normale de la surface NaCl(100), les angles 30° et 45° ont également été pris en compte, tout comme **O_bas** qui correspondrait à un angle de 180°. La molécule est inclinée d'un angle α dans la direction d'un sodium et non d'un chlore de la surface. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme deMon^[122] avec les fonctionnelles d'échange et de corrélation PW91^[31], d'énergie cinétique non-additive PW91K ^[126] et des bases doubles zêta polarisées.

	Energies d'interaction [eV] pour différentes			
		orientatio	ns de CO	
r _{CO_Na} [Å]	C_bas	C_30°	C_45°	O_bas
2.00	0.10	0.18	0.28	0.07
2.20	-0.05	-0.08	0.00	-0.08
2.30	-	-	-	-0.11
2.40	-0.22	-0.16	-0.10	-0.12
2.50	-0.23	-0.18	-0.12	-0.13
2.60	-0.22	-0.18	-0.13	-0.12
2.70	-0.21	-0.17	-0.13	-0.06
2.80	-0.19	-0.16	-0.12	-0.08
2.90	-	-	-	-0.06
3.00	-0.16	-0.13	-0.10	-0.07
exp.		-0.15 ^[140] ou	-0.17 ^[141] [eV]	

Table V.C.1

Calcul d'énergie d'interaction KSCED (surface gelée) pour le système CO...(NaCl₅)⁴, entouré de charges ponctuelles pour avoir une représentation de la surface totale de dimension 13x13x4, en PW91. En grisé les énergies d'interactions maximales.

L'énergie d'interaction la plus importante pour l'adsorption de la molécule CO sur la surface NaCl(100) idéale pour un recouvrement tendant vers 0% est de -0.23 eV pour la distance r_{CO_Na} de 2.5 Å. Ceci correspond à la molécule **C_bas** perpendiculaire à la surface du cristal.

Sans doute, lorsque le recouvrement augmente les molécules changent d'orientation en raison d'une interaction intermoléculaire. Les valeurs expérimentales données pour un recouvrement de 50%^[140], et extrapolées pour 0%, correspondent sans doute à une orientation de la molécule inclinée de 28°, extrapolation des résultats obtenus par calculs, par rapport à la normale de la surface (-0.08 eV pour r_{C-Na} = 2.2 Å). Plus exactement, sur les distances r_{CO_Na} considérées, seule la distance 2.2 Å montre une courbe avec clairement un minimum lorsque l'on trace le graphique de l'énergie d'interaction en fonction de l'angle que fait la molécule avec la normale à la surface.

L'orientation **C_30°** donne une énergie d'adsorption de -0.18 eV pour r_{C_Na} égale à 2.6 Å ce qui serait en bon accord avec les données expérimentales, l'orientation **C_45°** donne quand à elle -0.13 eV comme énergie d'interaction au minimum de sa courbe d'énergie potentielle.

	Déplacement de fréquence [cm ⁻¹] entre CO libre et			
		ads	orbé	
r _{CO_Na} [Å]	C_bas	C_30°	C_45°	O_bas
2.00	155.7	138.8	122.0	37.2
2.20	74.8	69.2	64.4	10.6
2.30	-	-	-	6.8
2.40	40.3	41.1	37.5	0.9
2.50	34.5	29.8	29.7	-3.3
2.60	24.8	25.2	21.0	-4.5
2.70	25.2	16.0	13.8	-7.5
2.80	14.4	12.0	9.2	-11.7
2.90	-	-	-	-6.0
3.00	8.7	7.3	9.2	2.6
exp.		12 ^[139] - 1	6 ^[140] [cm ⁻¹]	

Table V.C.2

Calcul du déplacement de fréquence entre la molécule adsorbée et libre en KSCED (surface gelée) pour le système CO...(NaCl₅)⁴⁻, entouré de charges ponctuelles pour avoir une représentation de la surface totale de dimension 13x13x4, en PW91. En grisé les points qui correspondent aux minimums d'énergie.

Associés aux différents minimums locaux d'énergie potentielle, les déplacements de fréquences de vibration de la molécule CO sont respectivement de 35.5, 25.2, 21.0 et -3.3 cm⁻¹ pour les orientations **C_bas** ($r_{C_Na} = 2.5 \text{ Å}$), **C_30°** ($r_{C_Na} = 2.6 \text{ Å}$), **C_45°** ($r_{C_Na} = 2.6 \text{ Å}$), et **O_bas** ($r_{C_Na} = 2.5 \text{ Å}$).

Les interactions **O_bas** sont moins fortes que celles **C_bas**. Le déplacement de fréquence de vibration, au maximum de l'énergie d'interaction molécule-surface ($r_{C_Na} = 2.5 \text{ Å } E_{int} = -0.13 \text{ eV}$), est de -3.3 cm⁻¹, donc il y a un déplacement vers le rouge (énergétiquement plus faible que la molécule libre) contrairement aux données expérimentales qui sont de 16 cm⁻¹.

L'adsorption avec le carbone proche de l'atome de sodium amène à un systématique raccourcissement de la liaison moléculaire CO ($r_{CO-libre} = 1.1515$ Å) compris entre -0.0028 Å et -0.0035 Å pour les structures proches des minimums locaux. L'orientation **O_bas** amène à un allongement de la liaison CO du 0.007 Å.

3. Remarques

Un bon compromis, dans les cas étudiés, entre l'énergie d'interaction et la fréquence de vibration de la molécule CO adsorbée sur NaCl(100) serait l'orientation **C_30**° avec une distance C-Na de 2.7 Å ($E_{int} = -0.17 \text{ eV}$, $\Delta \omega = 16.0 \text{ eV}$), ce qui va dans le même sens que les calculs effectués jusqu'à présent. En effet Meredith et col.^[143] trouvent, par des calculs *ab initio*, que la molécule isolée de CO est positionnée, **C_bas** perpendiculaire à la surface au dessus d'un atome de sodium; et inclinée avec un angle de 28° lorsque les CO forment une monocouche.

¹⁴³ A. W. Meredith, A. J. Stone, *J. Chem. Phys.*, **1996**, <u>104(8)</u>, 3058

Les calculs basées sur des fonctions empiriques effectués par Carré et col.^[142] semblent montrer que les interactions de la molécule avec la surface favorisent la structure avec la molécule perpendiculaire à la surface et que les interactions entre les molécules adsorbées sur la surface favorisent les structures inclinées. Un recouvrement de la surface de 0% a donné pour un CO perpendiculaire à NaCl(100), C bas, une énergie d'interaction de -0.16 eV avec une distance r_{C Na} de 2.71 Å. Pour un recouvrement de 100%, un angle, par rapport à l'axe normal à la surface, de 70° donne -0.35 eV d'énergie d'interaction, 53° et 0° donnent, guand à eux, -0.03 eV] et -0.01 eV respectivement. Mahmud et col.^[144] trouvent, par des calculs ab initio, que le site cationique de la surface est préféré comparé au site anionique, et l'orientation perpendiculaire pour l'adsorption d'une molécule CO unique sur la surface, via l'atome de carbone est préférée vis à vis de l'atome d'oxygène. L'énergie d'interaction est alors de 0.13 eV pour une distance C-Na de 2.75 Å, la longueur de liaison CO est changée par 0.002 Å et la fréquence déplacée vers le bleu par 7 cm⁻¹. L'analyse de Morokuma leur indique que la contribution stabilisante dominante vient de l'interaction électrostatique. Picaud et col.^[145] trouvent une molécule CO, C_bas, verticalement orientée sur le site Na avec des calculs utilisant le potentiel de Buckingham (r_{C Na} ~2.6 Å E_{int} = -0.19 eV) et penchée par 30° selon l'axe normal à la surface (r_{C Na} ~2.7 Å E_{int} = -0.15 eV) quand le potentiel est décrit par la formule de Lennard-Jones.

Ainsi pour un recouvrement tendant vers 0% on a:

Orientation	Référence	r _{C-Na} [Å]	E _{int} [eV]
C_30°	interpolation	2.7	-0.17
C_0°	Carré [142]	2.71	-0.16
C_0°	Mahmud [144]	2.75	-0.13
C_0°	Picaud [145]	2.6	-0.19
C_30°	Picaud [145]	2.7	-0.15
exp.	[140]	-	-0.15
	[141]	-	-0.17

Table V.C.3

Résultats théoriques de la littérature.

et Meredit ^[143] et Carré ^[142] donnent une orientation de la molécule de CO perpendiculaire à la surface pour un recouvrement tendant vers 0% et un angle de 28° et 70°, respectivement, par rapport à la normale à la surface quand le recouvrement tend vers 100%.

V.D. Molécule H₂O sur le site magnésium de la surface MgO(100)

1. Données expérimentales

Beaucoup d'études d'adsorption de l'eau sur la surface de MgO(100) ont été faites pour répondre à la controverse de "chimisorption contre physisorption".

¹⁴⁴ S. Mahmud, E.R. Davidson, *Surf. Sci.*, **1995**, <u>322</u>, 342

¹⁴⁵ S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, Surf. Sci., **1993**, <u>294</u>, 149

D'après les mesures LEED ("Low Energy Electron Diffraction") de Ferry et col.^[146], la bonne réversibilité des isothermes d'adsorption indique que les molécules d'eau sont physisorbées et ne se dissocient pas sur la surface MgO. D'après une droite de Clausius-Clapeyron, pour un recouvrement constant de la surface de 50%, la chaleur de formation s'élève à 0.88 (+/- 0.02) [eV]. Les estimations sur l'énergie d'interaction molécule-molécule soustraite ($Q_{II} = 0.36 \text{ eV}$), l'énergie molécule-substrat (Q_{\perp}) vaut 0.52 eV (ces valeurs confirment celles données par Ferry et col.^[147]). Il est à remarquer que les énergies d'interactions latérales représentent une part importante (environ 40%) de la chaleur d'adsorption, avec un rapport Q_{II}/Q_{\perp} égal à 0.7.

D'autre part, la physisorption et chimisorption peuvent être discriminées par la vibration *bending* v_2 , qui est absente dans le cas d'un "chimisorbat" et prévue comme étant de plus haute énergie dans le cas d'un "physisorbat".

Heidberg et col. estiment, d'après leur étude ^[148] de par l'absence d'une espèce hydroxyle, qui proviendrait d'une chimisorption dissociative, que la molécule d'eau est physisorbée à la surface MgO(100).

Les fréquences de vibrations de la molécule H₂O peuvent être décrites par les trois modes normaux suivant:

La molécule d'eau:	H H streching symétrique v ₁ ou str_s	H H H H $bending$ v_2 ou bend	H H streching asymétrique v ₃ ou str_a
H ₂ O ^[15, 149]	3651.7 cm ⁻¹	1595.0 cm ⁻¹	3755.8 cm ⁻¹
D ₂ O ^[150, 149]	2666 cm ⁻¹	1178.7 cm ⁻¹	2789 cm ⁻¹

Table V.D.1

Modes de vibration de la molécule d'eau.

L'étude expérimentale d'adsorption d'eau sous forme vapeur sur la surface (100) du monocristal MgO par Heidberg et col.^[150] donne, vis à vis de la molécule libre, les déplacements de fréquences suivantes pour une mono-couche d'eau:

Table V.D.2

Réf. [150]	$\Delta v_1 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta v_2 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta v_3 [\text{cm}^{-1}]$	add. pic [cm ⁻¹]
H ₂ OMgO	-139	-	-130	3671
D ₂ OMgO	-69	-	-113	2710

Déplacement de fréquence, expérimentale, entre la molécule d'eau adsorbée et libre.

¹⁴⁶ D. Ferry, S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, L. Giordano, B. Demirdjian, J. Suzanne, *Surf. Sci.*, **1998**, <u>409</u>, 101

 ¹⁴⁷ D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies, H. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **1996**, <u>105</u>(4), 1697
 ¹⁴⁸ J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1995**, <u>99</u>, 1333

¹⁴⁹ G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, thenth printing **1945**, D. Van Nostrand Company Inc. NewYork, p. 281

¹⁵⁰ J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1995**, <u>99</u>, 1333

Un pic additionnel est trouvé dans les spectres expérimentaux, probablement dû à des molécules adsorbées sur des défauts.

Dans un premier temps, six cas d'adsorption de la molécule d'eau sur la surface MgO(100) ont été testés par une méthode KSCED à l'aide du programme deMon modifié^[122]. L'atome moléculaire d'oxygène a été placé au dessus d'un atome de magnésium et le plan moléculaire orienté verticalement ou horizontalement *vis à vis* de la surface MgO(100). Ensuite une structure obtenue par Langel et Parrinello^[151] a été adoptée avant de prendre la géométrie KS de la molécule optimisée sur la surface.

2. Six modèles d'adsorption initiaux

Selon le même principe que précédemment, les résultats ont été obtenus en utilisant un modèle de surface MgO(100) comprenant un "cluster" (avec une densité d'électrons gelés, méthode KSCED) entouré d'une matrice de charges ponctuelles de sorte que le système représentant la surface ait la taille 13x13x4. Le potentiel d'échange et de corrélation pris est celui proposé par PW91^[31] et [126] pour la partie cinétique non-additive. Toutes les fréquences sont calculées en ajustant un polynome de degré trois sur la courbe d'énergie potentielle correspondant à un déplacement atomique de la molécule adsorbée selon le mode de vibration associée à la molécule libre (11 points distribués à environ +/- 0.0025 Å des minimums de la courbe sélectionnée).

a) Orientations choisies

Le choix de départ pour modéliser l'adsorption de la molécule H_2O sur la surface MgO(100) a été de placer l'oxygène au dessus de l'atome de magnésium. Six cas ont été, dans un premier temps, pris en considération. Il s'agit de:

• L'oxygène de la molécule est situé au dessus d'un atome de magnésium de la surface et les hydrogènes dirigés vers la surface; le plan moléculaire est perpendiculaire à la surface MgO(100) vers les magnésiums (a1) dans le premier cas, vers les oxygènes (a2) dans le second.

Figure V.D.1



¹⁵¹ W. Langel, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, <u>73</u>(3), 504



Le plan de la molécule H₂O est placé parallèlement à la surface de MgO. L'oxygène de la molécule H₂O est positionné au dessus d'un magnésium, les hydrogènes pointant vers les magnésiums (b1) ou vers les oxygènes du cristal (b2).





Pour (c1) l'oxygène de H₂O est au dessus d'un atome de magnésium, et le plan moléculaire, perpendiculaire à la surface MgO(100), dirigé selon l'axe Mg...Mg, avec les hydrogènes à l'opposé de la surface. Une rotation du plan moléculaire de 45° selon un axe O_{moléculaire}-Mg_{surface} est effectuée pour (c2), ce qui amène les hydrogènes dans l'axe O...O.

Figure V.D.3



b) Résultats KSCED

Pour les calculs, par rapport au schéma ci-avant, seul l'atome de magnésium central et les quatre oxygènes de la face supérieure, ainsi que l'atome d'oxygène central de la face inférieure ont été conservés $((MgO_5)^{8-}$ entouré de 13x13x4 charges ponctuelles). La géométrie de la molécule d'eau est celle obtenue après optimisation en phase gazeuse, soit r_{OH}=0.9765 Å, a_{HOH}=102.9 °, à l'aide du potentiel PW91^[31] et du logiciel Gaussian98^[153].

r. [Å]			Energies d'in	teraction [eV]		
'O_Mg [A]	a1	a2	b1	b2	c1	c2
2.0	1.08	0.88	-0.35	-0.46	-0.34	-0.36
2.2	0.52	0.38	-0.40	-0.47	-0.38	-0.39
2.4	0.25	0.14	-0.36	-0.40	-0.34	-0.35
2.6	0.11	0.04	-0.29	-0.33	-0.28	-0.29
2.8	0.04	0.00	-0.22	-0.25	-0.22	-0.22
3.0	0.02	-0.02	-0.17	-0.18	-0.17	-0.36
exp.	-0.52 [146]					

Table V.D.3

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système $H_2O...(MgO_5)^{8^-}$, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, avec pour la molécule d'eau $r_{OH}=0.9765$ Å, $a_{HOH}=102.9^{\circ}$, à l'aide du potentiel PW91^[31]. En grisé les énergies d'interactions maximales.

(a) L'orientation du plan de la molécule H_2O positionnée perpendiculairement à la surface de MgO(100), les hydrogènes dirigés vers la surface, ne montre pas de minimum d'énergie.

(b) Le plan de la molécule d'eau parallèle à la surface montre des énergies d'interaction stabilisantes tant pour les hydrogènes dirigés vers les magnésiums que vers les oxygènes. Cette dernière orientation étant néanmoins plus favorable.

(c) H_2O perpendiculaire à la surface avec les hydrogènes dirigés à l'opposé de la surface montre des énergies d'interaction stabilisantes mais un peu plus faibles que (b2).

La structure la plus favorable est, pour dans les six cas considérés ici, (b2).

Bending	Déplacement de fréquences [cm ⁻¹]						
r _{O-Mg} [Å]	a1	a2	b1	b2	c1	c2	
2.0	87.2	105.8	-66.8	19.2	-10.8	-41.7	
2.2	31.4	65.0	-62.4	10.8	-6.0	-24.1	
2.4	11.6	54.7	-38.1	2.3	-7.7	-14.8	
2.6	20.1	36.0	-26.8	0.4	-6.9	-16.1	
2.8	32.5	35.5	-15.3	0.4	2.9	-3.9	
3.0	-2.5	43.9	-11.2	-2.8	4.5	-34.12	
exp.		•		-	•		

Table V.D.4

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système $H_2O...(MgO_5)^8$, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, avec pour la molécule d'eau $r_{OH}=0.9765$ Å, $a_{HOH}=102.9$ °, à l'aide du potentiel PW91^[31]. En grisé les points qui correspondent aux minimums d'énergie.

Strech. S	Déplacement de fréquences [cm ⁻¹]						
r _{O-Mg} [Å]	a1	a2	b1	b2	c1	c2	
2.0	5.1	-178.2	-28.2	-82.3	60.1	57.6	
2.2	-26.7	-151.3	-24.4	-55.0	40.3	36.8	
2.4	-42.8	-133.8	-22.1	-40.5	25.8	23.9	
2.6	-40.5	-111.0	-19.1	-31.4	15.1	13.9	
2.8	-73.1	-77.6	-16.1	-19.9	11.9	11.1	
3.0	-38.1	-56.7	-12.0	-19.2	6.7	56.26	
exp.	-139 [150]						

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système $H_2O...(MgO_5)^{s^-}$, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, avec pour la molécule d'eau $r_{OH}=0.9765$ Å, $a_{HOH}=102.9$ °, à l'aide du potentiel PW91^[31]. En grisé les points qui correspondent aux minimums d'énergie.

Strech. A	Déplacement de fréquences [cm ⁻¹]					
r _{O-Mg} [Å]	a1	a2	b1	b2	c1	c2
2.0	-16.2	-83.3	7.7	-2.8	1.3	2.8
2.2	-11.5	-47.6	6.2	-2.7	0.2	2.2
2.4	-6.9	-25.9	3.7	-1.2	1.4	3.0
2.6	-1.4	-23.4	1.9	-0.2	1.2	1.9
2.8	-29.6	-12.8	1.6	-0.7	-1.9	0.2
3.0	-3.1	-6.1	1.4	-0.9	-0.8	3.9
exp.	-113 [150]					

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système $H_2O...(MgO_5)^8$, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, avec pour la molécule d'eau $r_{OH}=0.9765$ Å, $a_{HOH}=102.9$ °, à l'aide du potentiel PW91^[31]. En grisé les points qui correspondent aux minimums d'énergie.

Les systèmes analysés qui donnent des valeurs de déplacement des fréquences de vibration de *streching* négatives, voulues par les données expérimentales, sont **a1**, **a2**, **b2** mais **a1** et **a2** n'ont pas

d'énergie d'interaction stabilisante avec la surface d'adsorption. Les minimums d'interaction sont regroupés dans le tableau suivant:

Table V.D.5

H ₂ O	r _{O_Mg} [Å]	ΔE_{int} [eV]
a1	-	/
a2	-	/
b1	2.2	-0.40
b2*	2.2	-0.47
c1	2.2	-0.38
c2*	2.2	-0.39
exp.	-	-0.52 [146]

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système $H_2O...(MgO_5)^8$, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, avec pour la molécule d'eau r_{OH} =0.9765 Å, a_{HOH} =102.9 °, à l'aide du potentiel PW91^[31].

Une analyse plus poussée sur les géométries internes de H_2O est faite pour les systèmes **b2** et **c2**. Afin d'estimer l'effet de l'angle sur les fréquences de la molécule H_2O , de nouvelles fréquences ont été calculées sur la base de géométries particulières **b2** et **c2**. La distance de l'oxygène à la surface choisie est celle qui donne une adsorption maximale, soit dans les deux cas 2.20 Å. L'angle, obtenu au minimum de la courbe d'énergie potentielle lors de la détermination du mode *bending* a été pris pour affiner la structure d'adsorption de la molécule d'eau. Cette optimisation dirigée de la structure interne de la molécule H_2O est représentée par le symbole du modèle d'adsorption suivi par une étoile *.

H ₂ O	∆E _{int} [eV]	∆ω _{bend} [cm⁻¹]	$\Delta \omega_{\text{str}_s}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \omega_{ m str_a}$ [cm ⁻¹]
b2	-0.47	10.9	-55.0	-2.7
b2*	-0.47	10.3	10.3 -57.2	
c2	-0.39	-24.1	36.8	2.2
c2*	-0.39	-26.9	46.3	36.9
exp.	-0.52 ^[146]	-	-139 ^[150]	-130 ^[150]

Table V.D.6

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système $H_2O...(MgO_5)^8$, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, avec pour la molécule d'eau, sans *, $r_{OH}=0.9765$ Å, $a_{HOH}=102.9$ °, à l'aide du potentiel PW91^[31].

Dans le cas de l'adsorption (**b2**), les résultats du déplacement des fréquences *streching* sont qualitativement corrects dans le sens où le déplacement est dans le rouge ($\Delta\omega$ <0), et l'énergie d'interaction est cohérente avec la valeur expérimentale.

Les analyses en PIR ("Polarization Fourier Transform Infrared Scpectroscopy"), de Heidberg et col.^[148] semblent indiquer que le plan moléculaire est presque parallèle à la surface MgO(100), ce qui correspond bien à notre cas (**b2**).

En calcul théorique Hartree-Fock périodique, Scamehorn ^[152], sur neuf différentes orientations étudiées, comprenant notamment (**a1**) (**c1**) (**c2**), trouvent que la molécule d'eau avec les hydrogènes pointant vers la surface de MgO(100) et l'oxygène centré entre 2 atomes d'oxygène de la surface possède

¹⁵² C.A. Scamehorn, A.C. Hess, M.I. McCarthy, *J. Chem. Phys.*, **1993**, <u>99</u>(4), 2786

l'énergie d'interaction la plus stabilisante (-0.48 eV en calcul PW91, avec r_{O-surf} = 2.4 Å et angle_{HOH} = 107°). La distance H-O_{surface} de 1.97 Å est en accord avec les longueurs de liaison hydrogène. Les deux configurations, qui correspondent aux cas appelés (**c1**) et (**c2**) donnent des systèmes liants avec, pour **c1**, 0.36 eV d'énergie d'interaction (PW91), une distance O_{molécule}...Mg_{surface} de 2.1 Å et un angle moléculaire HOH de 109° et, pour **c2**, une énergie d'interaction (PW91) de 0.36 eV et une distance O_{molécule}...Mg_{surface} de 2.2 Å.

Lorsque la température du système est abaissée, le grand déplacement vers le rouge, relativement à la fréquence *streching* moléculaire de la phase gazeuse, de même que la très grande largeur de bande alors obtenue suggère une forte liaison hydrogène de l'adsorbat ^[148].

Une étude de la molécule d'eau deutérée a été effectuée sur les deux cas d'adsorption les plus favorables, soit (**b2***) et (**c2***), pour donner les résultats présentés dans le tableau suivant:

Table V.D.7

D ₂ O	ΔE_{int} [eV]	∆ω _{bend} [cm⁻¹]	$\Delta \omega_{\text{str}_s}$ [cm ⁻¹]	∆ω _{str_a} [cm⁻¹]
b2*	-0.47	0.3	-38.4	-4.0
c2*	-0.39	-12.4	34.4	32.7
exp.	-0.52 ^[146]	-	-69 ^[150]	-113 ^[150]

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système H₂O...(MgO₅)⁸, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, à l'aide du potentiel PW91^[31].

Tout comme dans le cas de la molécule non deutérée, la position (**b2***) donne des fréquences *streching* déplacées dans le rouge, en accord avec les données expérimentales, tant pour le cas de vibrations symétriques qu'asymétriques.

c) Remarques

Dans les six cas d'adsorption de la molécule d'eau avec la surface MgO(100) étudiés, quatre donnent une énergie d'interaction négative (interaction favorable). Il s'agit de l'atome d'oxygène de la molécule placé au dessus d'un atome de magnésium de la surface et des hydrogènes de l'adsorbat dirigés parallèlement à la surface adsorbante, soit dans la direction des atomes de magnésium (**b1**) soit dans celle des oxygènes (**b2**), et des atomes d'hydrogènes dirigés à l'opposé de la surface MgO(100) avec le plan moléculaire formant un angle droit avec le plan de la surface (cas **c1** et **c2**).

Seul le cas (**b2**), confirmé par une analyse plus poussée (**b2***), donne, par les calculs KSCED, des fréquences *streching* symétriques et asymétriques déplacées vers le rouge (différence négative entre les fréquences de la molécule adsorbée et non adsorbée). L'analyse de deux adsorptions pour la molécule D_2O confirme la préférence de (**b2***) sur (**c2***).

Les résultats obtenus sont qualitativement corrects pour le cas (**b2***), l'énergie d'interaction de la molécule d'eau avec la surface de MgO(100) s'élevant à -0.47 eV par rapport au -0.52 eV déterminée expérimentalement par Ferry et col.^[146, 147] et les différences de fréquences de vibration (*streching* symétriques et asymétriques) sont négatives; cependant ces valeurs sont trop faibles ($\Delta v_1 = -57.2 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta v_3 = -6.9 \text{ cm}^{-1}$) comparées aux valeurs expérimentales ^[148] ($\Delta v_1 = -139 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta v_3 = -130 \text{ cm}^{-1}$). Pour la molécule deutérée dans la position (**b2***), les fréquences de vibrations *streching* symétriques et asymétriques par les calculs KSCED sont déplacées vers le rouge mais également avec une différence trop faible vis à vis des données expérimentales ^[148] ($\Delta v_1 = -38.4 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta v_3 = -4.0 \text{ cm}^{-1}$ vis à vis de $\Delta v_1 = -69 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta v_3 = -113 \text{ cm}^{-1}$).

3. Adsorption selon une structure prise dans la littérature

Langel et Parrinello ^[151] proposent une configuration d'adsorption de l'oxygène et d'un hydrogène de la molécule H₂O sur la surface idéale de MgO(100). Leur étude est basée sur la méthode Car Parinello et permet l'optimisation de structure par recuit simulé sur un système périodique.

Dans la géométrie retenue, l'oxygène de la molécule H_2O n'est plus positionné verticalement au dessus d'un magnésium de la surface. Ceci a pour conséquence d'approcher un hydrogène, de la molécule adsorbée, d'un atome de d'oxygène de la surface MgO(100). La liaison hydrogène existant entre la molécule et l'adsorbant devrait alors être plus importante. De plus cette structure est dans le style de (**b2**) qui a donné l'énergie d'interaction la plus favorable dans les six cas étudiés préalablement. En positionnant le deuxième atome d'hydrogène de la molécule de façon à ce que le plan moléculaire ne soit pas parallèle à la surface MgO(100) (**d2**) on peut dire que l'on se trouve dans une situation intermédiaire entre (**b2**) et (**c2**), les deux interactions les plus favorables trouvées dans cette étude DFT-KSCED.



L'intérêt de ces trois configurations particulières d'adsorption réside dans l'effet de l'ajout d'une liaison hydrogène sur l'énergie d'interaction $H_2O...MgO(100)$ et sur les fréquences IR de la molécule d'eau.

Table V.D.8

H₂O	$\Delta E_{int} [eV]$	∆ω _{bend} [cm ⁻¹]	$\Delta \omega_{ m str_s}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \omega_{ m str_a}$ [cm ⁻¹]
d1	-0.29	57.2	22.0	-194.9
d2	-0.45	45.2	-5.4	-208.1
d3	-0.50	42.2	-111.5	-194.0
exp.	-0.52 [146]	-	-139 ^[150]	-130 ^[150]

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système $H_2O...(MgO_5)^{\circ}$, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, avec pour la molécule d'eau $r_{OH}=0.9765$ Å, $a_{HOH}=102.9^{\circ}$, à l'aide du potentiel PW91^[31].

Avec le passage du plan moléculaire perpendiculaire à la surface MgO(100) (**d1**) au plan moléculaire horizontal (**d3**), les fréquences *streching* symétriques, la position d'un seul atome de la molécule d'eau est variée; il s'agit du deuxième hydrogène (en considérant le premier défini dans l'article de Langel et col.^[151] et lié à la surface en toute circonstance). Une deuxième interaction de type hydrogène avec la surface est alors possible lorsque l'orientation du plan moléculaire est changée. Avec un angle de 45°, le deuxième hydrogène de la molécule d'eau doit déjà ressentir les effets de l'oxygène le plus proche de la surface, l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est de -0.45 eV, soit plus proche de la molécule placée horizontalement à la surface MgO(100) (-0.50 eV) que verticalement (-0.29 eV).

Avec la venue d'une nouvelle liaison hydrogène, les fréquences *bending* et *streching* symétriques sont déplacées vers de plus basses fréquences.

Le déplacement entre les fréquences *streching* symétriques et asymétriques, calculées et expérimentales est respectivement de 27 cm⁻¹ et -64 cm⁻¹; pour l'énergie d'interaction l'accord, entre la valeur calculée et expérimentale, est de -0.02 eV.

Comme l'énergie d'interaction obtenue selon le mode vibrationnel *streching* symétrique (**d3**) était plus forte que celle des autres modes, la structure a été prise comme base pour une nouvelle étude de fréquence. Le mode *bending* a alors de même servi comme nouveau point de départ (**d3***). Ainsi l'amélioration de la géométrie interne de H_2O et D_2O donne:

Table V.D.9

H ₂ O	∆E _{int} [eV]	$\Delta \omega_{bend}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \omega_{ m str_s}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \omega_{ m str_a}$ [cm ⁻¹]
d3	-0.50	42.2	-111.5	-194.0
d3*	-0.52	64.9	-120.1	-115.5
exp.	-0.52 [146]	-	-139 ^[150]	-130 ^[150]

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système $H_2O...(MgO_5)^{\circ}$, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, avec pour la molécule d'eau, sans *, $r_{OH}=0.9765$ Å, $a_{HOH}=102.9^{\circ}$, à l'aide du potentiel PW91^[31].

D ₂ O	∆E _{int} [eV]	∆ω _{bend} [cm⁻¹]	$\Delta \omega_{\text{str}_s}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \omega_{ m str_a}$ [cm ⁻¹]
d3	-0.50	19.8	-87.4	-23.2
d3*	-0.52	42.4	-80.7	-91.9
exp.	-0.52 [146]	_	-69 ^[150]	-113 ^[150]

Calcul KSCED (surface gelée) pour le système $H_2O...(MgO_5)^{e}$, entouré de 13x13x4 charges ponctuelles, avec pour la molécule d'eau, sans *, $r_{OH}=0.9765$ Å, $a_{HOH}=102.9^{\circ}$, à l'aide du potentiel PW91^[31].

4. Adsorption selon une structure donnée après optimisation en DFT supermoléculaire

a) Influence de la taille du cluster sur la géométrie

Une optimisation avec le logiciel Gaussian $98^{[153]}$ a été effectuée en partant des géométries (**b2***) et (**d2**) pour donner une même adsorption finale de la molécule H₂O sur la surface de MgO(100) (**e1**). La base utilisée est 6-31G* et le potentiel d'échange et de corrélation celui donné par PW91^[31].

Cette géométrie d'adsorption sur le cluster de taille $(MgO_5)^{8-}$ (e1) a été reprise pour une optimisation avec un cluster de taille Mg_9O_9 (e2), entouré de charges ponctuelles (+2é pour le magnésium et -2é pour l'oxygène) de sorte que le système total soit de dimension 13x13x4.

Les schémas des deux clusters sont montrés ci-après; pour des raisons de facilité de lecture les charges ponctuelles ont été supprimées.



Figure V.D.5 schéma des deux clusters pris en considération avec la molécule d'eau adsorbée.

La géométrie obtenue avec le cluster de petite taille $((MgO_5)^{8-})$ (e1) a été représentée en blanc et superposée à celle obtenue avec le cluster de taille plus élevée (Mg_9O_9) (e2) (représentée en gris). Trois vues du système ont été privilégiées, la première donne une idée du système mis en examen ainsi que la position de la molécule H₂O lors de son adsorption sur la surface MgO(100); la deuxième et la troisième sont successivement des vues latérale et supérieure du cristal.

¹⁵³ Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**



Figure V.D.6 Représentation superposée des deux systèmes de cluster ((MgO₅)⁸⁻ et Mg₀O₀) optimisés en PW91. Les charges ponctuelles ont été supprimées de la représentation.

Les deux positions d'adsorption sont similaires bien que non identiques. Les tableaux ci-après donnent des valeurs aux différences observées sur les dessins.

Table V.D.10

Distances [Å]	(MgO ₅) ⁸⁻	Mg ₉ O ₉	Angles [°]	e1	e2
			H_1 -O- H_2	102.6	103.7
O-H ₁	1.0053	0.9907			
O-H ₂	1.0058	0.9907	O ₁ -Mg ₁ -O	76.8	80.6
			O ₂ -Mg ₁ -O	76.8	80.6
O-Mg ₁	2.2721	2.2237	$Mg_1-O_1-H_1$	67.1	68.2
H ₁ -O ₁	1.8653	2.1116	$Mg_1-O_2-H_2$	67.1	68.2
H ₂ -O ₂	1.8649	2.1116			
			O_1 -Mg ₁ -O-H ₁	-8.1	-6.3
			O_2 -Mg ₁ -O-H ₂	8.0	6.3

La géométrie calculée en PW91 de la molécule H_2O libre est r_{OH} = 0.9762 Å et a_{HOH} = 102.9°

Par rapport au cluster Mg_9O_9 , l'adsorption de H_2O sur le cluster $(Mg_5O)^{8-}$ donne une structure dont le plan moléculaire possède un caractère plus perpendiculaire à la surface MgO(100) d'adsorption et des liaisons hydrogène inter-systèmes plus courtes. Le cluster Mg_9O_9 donne une molécule adsorbée de manière symétrique *vis à vis* de l'atome d'adsorption de magnésium et des oxygènes. Comme la surface est de taille plus grande, les atomes proches de la molécule adsorbée sont entourés de manière plus importante par d'autres atomes au détriment des charges ponctuelles dans le cas $(MgO_5)^{8-}$. Le résultat du calcul effectué avec le cluster Mg_9O_9 semble donc plus fiable que celui obtenu avec le cluster $(Mg_5O)^{8-}$.

Table V.D.11

Molécule	Système:	
adsorbée - libre	e1	e2
Distances [Å] ∆ O-H₁ ∆ O-H₂	0.0291 0.0296	0.0145 0.0145
Angles [°] ΔH_1 -O-H ₂	-0.3	0.8

La géométrie calculée en PW91 de la molécule H_2O libre est r_{OH} = 0.9762 Å et a_{HOH} = 102.9°

Les liaisons de la molécule H_2O sont plus proches de la molécule libre lorsque l'optimisation de géométrie est effectuée sur le cluster Mg_9O_9 par rapport au cluster $(Mg_5O)^{8-}$, par contre c'est l'inverse en ce qui concerne l'angle de liaison. Ce dernier est plus ouvert lorsque la molécule est adsorbée sur Mg_9O_9 , et plus fermé *vis* à *vis* de la molécule non adsorbée avec le cluster $(Mg_5O)^{8-}$.

b) Influence de la taille du cluster sur l'énergie d'interaction et les fréquences

Au niveau des fréquences, la différence est notable. Pour obtenir ces dernières, le cluster a été gelé selon le procédé utilisé précédemment. La structure interne de la molécule d'eau a été ajustée, selon ses modes vibrationnels, pour avoir une énergie d'adsorption maximale.

H ₂ Ocluster:	ΔE_{int} [eV]	∆ω _{bend} [cm⁻¹]	$\Delta \omega_{\text{str}_s}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \omega_{ m str_a}$ [cm ⁻¹]
e1*	-0.535	99.7	-128.0	-152.2
e2*	-0.519	32.2	-73.0	-92.5
exp.	-0.52 ^[146]	-	-139 ^[150]	-130 ^[150]

Table V.D.12

La géométrie calculée en PW91 de la molécule H_2O libre est r_{OH} = 0.9795 Å et a_{HOH} = 103.4°

* La position de la molécule H₂O est celle obtenue avec (MgO₅)⁸, seule la taille du cluster est variée.

L'énergie d'interaction de la molécule d'eau optimisée sur le grand cluster est en accord avec la valeur expérimentale (-0.52 eV pour les deux). La différence de *streching* symétrique et asymétrique par rapport à la molécule libre est toujours inversée, c'est à dire que le déplacement est plus importante pour le *streching* symétrique que pour le *streching* asymétrique alors qu'expérimentalement c'est le contraire qui est observé. La différence avec la molécule libre de ces deux *streching* reste un peu faible *vis-à-vis* des données expérimentales qui s'élèvent à -139 cm⁻¹ et -130 cm⁻¹, les valeurs obtenues des calculs se montent à -73.0 cm⁻¹ et 92.5 cm⁻¹.

Après optimisation de la molécule d'eau avec G98 sur un cluster entouré de charges ponctuelles, l'énergie d'interaction et les fréquences de la molécule d'eau deutérée adsorbée sur la surface MgO(100) ont été calculées en KSCED(1).

Table V.D.13

D ₂ Ocluster:	∆E _{int} [eV]	∆ω _{bend} [cm⁻¹]	$\Delta \omega_{\text{str}_s}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \omega_{ m str_a}$ [cm ⁻¹]
e1*	-0.534	71.1	-93.5	-109.8
e2*	-0.519	22.4	-52.8	-67.6
exp.	-0.52 [146]	-	-69 ^[150]	-113 ^[150]

La géométrie calculée en PW91 de la molécule H_2O libre est r_{OH} = 0.9795 Å et a_{HOH} = 103.4°

* La position de la molécule H₂O est celle obtenue avec (MgO₅)⁸⁻, seule la taille du cluster est variée.

Les différences de fréquences calculées pour l'adsorption de la molécule D_2O sur la surface MgO(100), par rapport à la molécule libre, sont négatives pour les modes *streching*, c'est à dire qu'elles sont déplacées vers le rouge, en accord avec les valeurs expérimentales. Les modes de fréquences *streching* symétriques et asymétriques expérimentaux et calculés diffèrent par 16 cm⁻¹ et 45 cm⁻¹ pour le cluster Mg₉O₉ et par 25 cm⁻¹ et 3 cm⁻¹ pour le cluster (MgO₅)⁸⁻.

c) Influence de la taille du cluster sur la correction BSSE

Après optimisation de la molécule d'eau, en KS, sur les deux clusters ($(MgO_5)^{8-}$ et Mg_9O_9 entouré de charges ponctuelles pour avoir un système de dimension 13x13x4) la relaxation intermittente de la surface et de la molécule d'eau adsorbée donne les énergies d'interaction du tableau suivant.

Cluster/	E _{int} [eV]	E _{int} [eV]
Méthode	(MgO ₅) ⁸⁻	Mg ₉ O ₉
Eint ^{KSCED(1)}	-0.535	-0.519
E _{int} KSCED(2)	-0.616	-0.640
E _{int} KSCED(3)	-0.618	-0.642
E _{int} KSCED(4)	-0.618	-0.642
E _{int} KSCED(5)	-0.618	-0.642
Eint ^{KSCED(6)}	-0.618	-0.642
E _{int} KSCED(8)	-0.618	-0.642
E _{int} KS	-0.818	-0.636
E _{int} KS + BSSE	-0.436	-0.389
E _{int} ^{exp.}	-0.52 [146]	

Table V.D.14

Convergence en PW91 KSCED par des cycles gelés-dégelés, où KSCED(1) correspond à la minimisation de l'énergie avec la densité de la surface gelée, et convergence KS.

L'énergie d'interaction corrigée de la BSSE^[154] est importante et plus faible pour le grand cluster. L'énergie d'interaction calculée par BSSE pour le petit cluster est plus proche de la valeur expérimentale, tandis que pour le grand cluster, la valeur expérimentale se trouve intermédiaire entre les calculs KS et KS corrigés par BSSE.

Les cycles gelés-dégelés convergent rapidement puisque après la seconde itération l'énergie change de seulement 0.002 eV. L'énergie d'interaction pour le grand cluster tend vers les valeurs KS non corrigées par BSSE.

¹⁵⁴ S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **1970**, <u>19</u>, 553

d) Géométrie de H₂O...MgO(100) par KSCED

Les géométries d'adsorption de $H_2O...Mg_9O_9$ obtenues en KSCED(1) sont similiaires aux géométries KS sur le même cluster. La distance Mg-O est seulement 0.003 Å plus longue, lorsque la distance du plan moléculaire est variée, que celle obtenue en KS. L'angle du plan moléculaire de H_2O avec la surface (rotation des atomes d'hydrogène en prenant l'axe oxygène de la molécule - surface MgO(100) comme axe de pivot) augmente quant à lui de 3°.

5. Remarques

Au vue des résultats $d3^*$ et $e1^*$, il est important d'avoir les hydrogènes moléculaires liés aux oxygènes de la surface. Dans le premier cas les fréquences *streching* symétriques et asymétriques sont en accord à 19 et 15 cm⁻¹ près des valeurs expérimentales, dans le second cas à 11 et -22 cm⁻¹. Les énergies d'interaction de -0.52 eV et -0.54 eV ne permettent pas une différentiation des deux structures adsorbées. Les fréquences de *streching* symétriques et asymétriques sont quant à elles en accord à -12 et 21 cm⁻¹ des valeurs expérimentales pour $d3^*$ et -25 et 3 cm⁻¹ pour le système $e1^*$. L'accroisssement de la taille du cluster ($e1^*$ à $e2^*$) affecte légèrement la géométrie de la molécule adsorbée et les fréquences de vibration calculées. Les fréquences des modes *streching* (tant symétriques qu'asymétriques) sont déplacées vers le rouge en accord avec les données expérimentales tant pour la molécule H₂O que D₂O adsorbée sur la surface MgO(100). Le mode de fréquence *bending* est déplacé vers le bleu pour $d3^*$, $e1^*$ et $e2^*$ avec la molécule H₂O et D₂O. Une donnée expérimentale pour cette fréquence se réfère à la molécule deutérée en phase condensée et le déplacement vers le bleu vaut 28 cm⁻¹ [¹⁵⁵].

Ces résultats sont en accord avec une interprétation de l'adsorption moléculaire de l'eau sur la surface MgO(100) des fréquences expérimentales IR et de l'énergie d'interaction.

V.E. Détails numériques

Le programme deMon^[121] a été modifié par Wesolowski pour effectuer des calculs KSCED. Des jeux de bases gaussiennes ont été utilisés pour étendre les orbitales à un électron et pour représenter les potentiels électrostatiques et d'échange et de corrélation (fonction auxiliaire). Les orbitales prises en considération sont, avec le formalisme d'écriture propre au programme utilisé, (6211/51/1*) pour le carbone^[156], (621/41/1*) pour l'oxygène^[156] et (621/41/1*) pour le zinc^[157] qui ont été développées spécifiquement pour des calculs Kohn-Sham. Les coefficients des fonctions auxiliaires sont (4,3;4,3) pour le carbone^[156] et l'oxygène^[156], et (5,5;5,5) pour le zinc^[156]. Par ailleurs d'autres fonctions de bases auxiliaires ont été utilisées pour reproduire le terme d'énergie cinétique non additif du potentiel effectif. Elles ont été construites en multipliant tous les exposants des fonctions auxiliaires standard d'échange et de corrélation par un facteur deux. Cette procédure simple est justifiée par le fait que le potentiel d'échange et de corrélation est proportionnel à $r^{1/3}$ tandis que les fonctionnelles employées utilisées pour dériver d $T_s^{nadd}[r_1, r_2]/dr_1$ donnent un terme proportionnel à $r^{2/3}$. Le schéma de construction employé a prouvé être numériquement très stable dans des cas testés par Wesolowski^[158].

¹⁵⁵ C. Xu, D. Goodman, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, <u>265</u>, 341

¹⁵⁶ N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, **1992**, <u>70</u>, 560

¹⁵⁷ Les coefficients contractés distribués avec le programme deMon (D.r. Salahub, Montreal) construits comme proposé par N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, **1992**, <u>70</u>, 560 ¹⁵⁸ T.A. Wesolowski, résultats non publiés

Dans l'optique de réduire les ressources informatiques nécessaires à l'étude des molécules physisorbées sur des surfaces chimiquement inertes, la densité électronique de la surface a été gelée. Ainsi, la majeure partie des calculs présentés ici ont été faits au niveau KSCED(1). La relaxation de la densité électronique de la surface lors de l'adsorption de la molécule CO sur $ZnO(10\overline{10})$ ne donne pas lieu à des changements significatifs de la fréquence de vibration du CO, ni de l'énergie d'interaction du CO avec la surface.

La fréquence de vibration du CO a été calculée en ajustant un polynôme de degré trois sur la courbe d'énergie potentielle correspondant aux déplacement atomiques comme lors du mode de vibration de la molécule CO isolée (11 points à intervalle de 3.8^{-10⁻⁴} Å); les calculs de fréquences IR de la molécule d'eau ont été obtenus de manière similaire selon les 3 modes respectifs de vibration.

V.F. Remarques

Une récapitulation de la corrélation entre les données expérimentales et les valeurs obtenues après calculs faits avec la méthode KSCED, au niveau d'approximation des surfaces gelées, KSCED(1) est donnée, pour les points principaux des différents systèmes, dans les deux graphiques ci-après. Ces graphiques reprennent pour l'un l'énergie d'interaction de l'adsorbat avec la surface et pour l'autre le déplacement de fréquence entre la molécule adsorbée et celle libre. Les points considérés, avec un cluster de surface entouré de charges ponctuelles (+2 é pour le magnésium ou le zinc et -2 é pour l'oxygène) afin d'avoir un système total de dimension 13x13x4 sont:

- (a) le système CO...MgO(100) avec l'orientation de la molécule de CO verticale par rapport à la surface d'adsorption et un cluster de taille (MgO₅)⁸⁻ (a1) et Mg₉O₉ (a2) et l'orientation de la molécule inclinée et décalée comme mentionné au chapitre V.A.4, p. 69 sur un cluster Mg₄O₄ (a3).
- (b) le système CO...ZnO(1010) avec un cluster de taille (ZnO3)⁴⁻ et trois orientations pour la molécule adsorbée, soit l'atome de carbone positionné verticalement au dessus de l'atome de zinc du cluster (b1), ou l'axe CO incliné de 30° par rapport à la normale à la surface (b2) et finalement l'atome d'oxygène positionné au dessus de l'atome de zinc du cluster avec l'axe CO faisant un angle de 30° par rapport à l'axe normal de la surface (b3).
- (c) le système CO...NaCl(100) où l'adsorption se fait par le carbone sur l'atome de sodium du cluster (NaCl₅)⁴⁻ avec la molécule verticale (c1) par rapport à la surface, et incliné respectivement de 30° (c2) et de 45° (c3) par rapport à l'axe normal à la surface.
- (d) le système H₂O...MgO(100) après optimisation Kohn-Sham de la molécule adsorbée sur un cluster (MgO₅)⁸⁻ (d1) et Mg₉O₉ (d2).
- (e) le système D₂O...MgO(100) où les données du système H₂O...MgO(100) ont été reprises, soit e1 pour une description à l'aide d'un cluster (MgO₅)⁸⁻ et e2 pour un cluster Mg₉O₉.

Bien que les énergies d'interaction soient données par des calculs KSCED(1), c'est à dire sans relaxation électronique ni géométrique de la surface, un graphique a été fait afin d'avoir une idée approximative de cette énergie d'interaction.
Graphique V.F.1



Energie d'interaction pour différentes physisorptions (calculée au niveau KSCED (1))

Données experimentales [eV]

Energie d'interaction pour différents systèmes, calculée en PW91 avec un système total représentant la surface (cluster + charges ponctuelles) de dimension 13x13x4. Les symboles entourés d'un cercle correspondent au minimum de chaque physisorption étudiée.

Les systèmes CO...MgO **a1** et **a2** possèdent une énergie d'interaction identique pour les deux tailles de clusters considérés, qui est un peu plus proche de la valeur expérimentale que le système **a3**. Les systèmes CO...ZnO et CO...NaCl montrent une structure inclinée de la molécule de CO avec l'atome de carbone positionné au dessus du cation.

La molécule de CO possède un seul mode de vibration, par contre la molécule d'eau en possède trois, avec entre parenthèse l'abréviation utilisée dans le graphique sur les déplacements de fréquences, le *bending* (bend), le *streching* symétrique (strs) et le *streching* asymétrique (stra).

Graphique V.F.2



Différences de fréquences pour des physisorptions par la méthode KSCED(1)

Déplacement de fréquences entre la molécule adsorbée et libre pour différents systèmes, calculée en PW91 avec un système total représentant la surface (cluster + charges ponctuelles) de dimension 13x13x4. Les symboles entourés d'un cercle correspondent au minimum de chaque physisorption étudiée.

Si l'on considère les systèmes ayant l'atome de carbone de la molécule CO proche d'un cation de surface (et non l'atome d'oxygène de la molécule de CO) et l'axe CO incliné par rapport à la surface pour CO...ZnO et CO...NaCl, les résultats KSCED(1) des déplacements de fréquences entre la molécule adsorbée et libre sont en très bon accord avec les données expérimentales. Pour la molécule d'eau, le *bending* pour **e1** et **e2** est donné à titre d'indication puisque expérimentalement les mesures correspondent non pas à un recouvrement de la surface par les molécules D₂O tendant vers 0, mais à une phase condensée. Vu la différence de fréquence entre les deux tailles de clusters utilisés pour les systèmes eau...MgO, une étude interessante serait de prendre un cluster de taille encore plus grande pour voir la convergence des fréquences alors obtenues.

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre montre que la méthode KSCED associée à la puissance de calcul des ordinateurs permet d'aborder des sujets d'interaction faible. Le domaine d'étude du formalisme KSCED a été appliqué ici à la physisorption de petites molécules sur des surfaces ioniques. L'interaction molécule...surface n'est pas de type covalent. Les surfaces ioniques permettent de représenter une partie du cristal par des charges ponctuelles tandis que la partie en interaction est représentée à l'aide de densité électronique gelée.

Les résultats des études théoriques peuvent servir au chimiste expérimentateur, soit à confirmer certaines caractéristiques expérimentales, soit à obtenir des informations sur des propriétés physiques ou chimiques difficilement accessibles. Dans le sens inverse, la chimie expérimentale donne accès à un certain nombre de données (énergie d'interaction, spectres IR...) qui se révèlent indispensables pour effectuer des calculs de chimie quantique et en valider les résultats. Les calculs basés sur la KSCED permettent d'obtenir des données quantitatives de fréquence IR sur des systèmes de taille plus modeste.

VI. Remarques générales et perspectives envisagées:

Ces travaux mettent en évidence la possibilité d'obtenir, dans le cadre de la DFT, des résultats quantitatifs sur une molécule organométallique, Cr(CO)₆. L'inclusion de corrections non-locales se révèle nécessaire afin de déterminer précisement des grandeurs physiques comme les fréquences de même qu'il est important d'étudier une base étendue. La DFT permet également d'aborder des problèmes de structure géométrique sur des systèmes en interaction faible, avec l'adsorption du CO sur la surface ionique de MgO(100). Ceci va dans le même sens que les calculs effectués par Ferrari et col.^[6]. Dans leur publication ^[6] ils estiment que les méthodes de la fonctionnelle de la densité corrigée par un gradient donnent des résultats presque aussi bons qu'une méthode corrélée étendue basée sur les interactions de configuration (CI) pour un moindre coût en ressource informatique. Ils calculent la géométrie d'équilibre, l'énergie d'interaction entre une molécule de CO et un cation alcalin, la fréquence et l'intensité de la vibration de la molécule CO, le mode de vibration cation...carbone (ou oxygène).

Cependant, l'effet de la physisorption sur les déplacements des fréquences de la molécule adsorbée vis à vis de la molécule libre n'est pas bien reproduite. Une approche basée sur des sous-systèmes (méthode KSCED) a été choisie pour pallier à ce manque d'information.

L'utilisation de la méthode KSCED permet une bonne description de molécules physisorbées sur des surfaces ioniques. Les données pour comparer les systèmes vus par les expérimentateurs et les théoriciens sont les énergies d'interactions molécule...surface et les déplacements de fréquences entre la molécule adsorbée et non adsorbée. Les énergies d'interaction molécule...surface, calculées en KSCED, bien que cette méthode ne permettent pas à la densité électronique de la surface de se relaxer, donnent une bonne idée de cette interaction par rapport aux données expérimentales. Un faible nombre d'atomes, entourés d'un réseau de charges ponctuelles, est suffisant pour représenter une surface ionique. Les calculs KSCED et KS donnent des géométries d'adsorption similaires. Ainsi l'approche KSCED permet de faire des calculs de physisorption. Les déplacements de fréquences entre les molécules adsorbées et libres sont stables en calcul KSCED alors qu'un très faible changement de géométrie donne un grand changement lors des calculs KS. Il en va de même pour les calculs d'adsorption avec la surface décrite par un cluster entouré ou non de charges ponctuelles, et pour un changement de la fonctionnelle décrivant le système étudié. Avec le formalisme KSCED, il est possible d'identifier une structure d'adsorption d'une petite molécule sur une surface ionique.

La corrélation entre les valeurs calculées, seule la structure de plus basse énergie est prise en considération, et les valeurs expérimentales a été effectuée. Les systèmes sont CO...MgO(100) avec la molécule de CO perpendiculaire à la surface, l'atome de carbone au dessus d'un magnésium et un cluster $(MgO_5)^{8-}$, CO...ZnO(1010) avec le CO incliné de 30° par rapport à la normale à la surface, l'atome de carbone au dessus d'un atome de zinc et un cluster $(ZnO_3)^{4-}$, CO...NaCl(100) avec l'atome de carbone au dessus d'un sodium, la molécule perpendiculaire à la surface et un cluster de taille (NaCl₅)⁴⁻ et finalement les molécule H₂O et D₂O sur la surface MgO(100) avec la géométrie de la molécule d'eau optimisée en KS sur le cluster (MgO₅)⁸⁻ entouré, comme pour tous les clusters considérés, par des charges ponctuelles pour avoir un système total de dimension 13x13x4 atomes. Pour l'énergie d'interaction molécule...surface, calculée en KSCED(1) en fonction des valeurs expérimentales, la droite de régression est égale à $y_{calc} = 0.802 x_{exp} - 0.069 avec r^2 = 0.7558$. Une droite de régression similaire a été effectuée pour les déplacements de fréquence calculés en fonction de ceux obtenus expérimentalement; on obtient alors $y_{calc} = 1.1197 x_{exp} + 8.705$ et $r^2 = 0.9557$. On observe donc un très bon rapport des données calculées par rapport à celles provenant de l'expérience.

Il serait donc intéressant d'étudier les systèmes $Cr(CO)_6...MgO(100)$ et $Cr(CO)_6...MgO(111)$ puisque la physisorption, avec l'énergie d'interaction molécule...surface et les déplacements de fréquence, est bien reproduite par ce formalisme KSCED. Alors qu'avec la méthode KS seul le potentiel d'échangecorrélation est approché, en KSCED un terme supplémentaire, l'énergie cinétique non-additive, n'est pas connu de manière exacte. Ce dernier terme compense partiellement les erreurs d'approximations du potentiel d'échange-corrélation et les termes approchés deviennent moins importants lors des calculs KSCED que des KS ce qui rend les résultats plus fiables. De plus il n'existe pas d'effet de BSSE en raison de la description spécifique des sous-systèmes.

Par rapport à une structure tridimentionnelle, une surface plane peut être considérée comme étant de dimension pseudo-bidimentionnelle. Une perspective offerte par ces résultats est l'étude d'un système réellement tridimentionnel. Ainsi une investigation théorique intéressante serait l'adsorption du CO dans une zéolite Y en se basant sur les articles expérimentaux [159,160]. La zéolite Y fait partie de la catégorie faugasite avec une maille cristalline cubique (n°227, Fd-3mZ, a = 24.767, α = 90.0° pour Na₃H_{53.17}(Al₅₆Si₁₃₆O₃₈₄)). La zéolite hydrogénée (HY) peut être déprotonée au profit d'un cation alcalin, par exemple un sodium. De part sa forme cristalline, trois sites sont possibles pour ce cation (S I, S II et S III). Le site S III est inoccupé et le seul cation Na accessible est celui localisé en S II, soit sur une face d'un cycle à six atomes de la zéolite Y.

Comme lors de l'étude de l'adsorption de CO dans la zéolite ZSM-5 par Ferrari^[6, 161] un modèle extrêmement simplifié, pour commencer, a été de prendre un cation seul. Pour les cations Li⁺ ... Cs⁺ avec le potentiel d'échange-corrélation PW91^[31] et la base aug-cc-pvtz en description 6d pour la molécule de CO, 6-311++G^{**} pour Li, 6-311++G^{**} pour Na, 6-311G^{*} pour K, hw-vdz-ecp pour Rb et hw-vdz-ecp pour Cs, la force d'interaction calculée entre les molécules de CO (*via* le carbone) et le cation va en augmentant de Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Rb⁺ > Cs⁺ (E_{int} = -0.79, -0.52, -0.32, -0.24 et -0.20 [eV]). La fréquence de vibration du CO est déplacée vers le bleu par rapport au CO libre et décroît ($\Delta \omega_{CO}$ = 99.6, 77.9, 57.7, 49.0 et 42.4 [cm⁻¹]) lorsque l'on passe du Li⁺ au Cs⁺ en accord avec la contraction de la liaison CO (respectivement Δr_{CO} = -0.0109, -0.0088, -0.0067, -0.0057 et -0.0050 [Å]) qui correspond à un accroissement de l'ordre de liaison et donc une fréquence plus élevée.

Pour les cations Li⁺-Cs⁺ la droite de régression reliant les données expérimentales de la zéolite Y aux valeurs calculées est y_{calc} =1.68 x_{exp} + 32.77 avec un coefficient de corrélation r^2 = 0.96 et une erreur standard de 5.5. L'ordonnée à l'origine passe par une valeur de 32.77 au lieu de 0.0 pour un accord parfait entre les valeurs calculées et expérimentales et la pente de 1.68 au lieu de 1.0 pour une droite idéale. Ferrari et col.^[6], sur la zéolite ZSM-5, trouvent une bonne proportionnalité entre les déplacements de fréquence calculés et expérimentaux avec un rapport des valeurs calculées / expérimentales d'environ 2.

Bien que le modèle du cation seul soit une représentation très grossière du cation dans une zéolite, la tendance du déplacement de la fréquence de vibration suivant le cation impliqué est bien représentée. L'effet d'écran de la zéolite, par rapport à un cation seul, devrait faire diminuer l'écart entre la molécule de CO adsorbée et libre, ainsi que $\Delta \omega_{CO...Cation}$ et E_{int} . Pour obtenir des résultats plus en accord avec les données expérimentales, une autre description de la zéolite Y doit être faite, par exemple avec une méthode comprenant des sous-systèmes. Le choix des charges ponctuelles pour la description de la zéolite pourrait être les charges obtenues par Merz-Kollman^[162] soit 0.6 pour l'hydrogène, -1.3 pour l'oxygène, 1.9 pour l'aluminium et 2.5 pour les silicium.

¹⁵⁹ N. Echoufi, P. Gelin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, <u>88(</u>7), 1067

¹⁶⁰ H. Knözinger, S. Huber, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, <u>94(</u>15), 2047

¹⁶¹ A.M. Ferrari, K.M. Neyman, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, <u>101</u>, 9292

¹⁶² B.H. Besler, K.M. Merz Jr, P.A. Kollman, *J. Comp. Chem.*, **1990**, <u>11</u>, 431

VII. Annexes

VII.A. Calcul de fréquences à partir de courbes d'énergie potentielle

1. Expression générale

La solution générale pour *M* masses *m_i* oscillant autour d'une géométrie d'équilibre (petites oscillations) est:

Equation VII.A.1
$$\Delta \vec{r}^{\,L}(t) = \begin{pmatrix} \Delta \vec{r}_{1}^{\,L} \\ \Delta \vec{r}_{2}^{\,L} \\ \cdots \\ \Delta \vec{r}_{M}^{\,L} \end{pmatrix} \operatorname{sinw}_{L} t$$

où $\Delta \vec{r}^{L}$ est le vecteur de déplacement, $\Delta \vec{r}_{i}^{L}$ est le déplacement de la *i-ème* masse (en coordonnées cartésiennes si telle est le cas pour $\Delta \vec{r}^{L}$), w_L la fréquence, et *L* dénote un mode normal particulier ^[163].

La dérivée seconde par rapport au vecteur de position est:

Equation VII.A.2
$$\Delta \vec{\vec{r}}^{L}(t) = -W_{L}^{2} \begin{pmatrix} \Delta \vec{r}_{1}^{L} \\ \Delta \vec{r}_{2}^{L} \\ \cdots \\ \Delta \vec{r}_{M}^{L} \end{pmatrix} \text{sinw}_{L} t$$

et l'expression général pour une force est:

Equation VII.A.3
$$\vec{F}(t) = - \begin{pmatrix} k_1 \Delta \vec{r}_1^{\ L} \\ k_2 \Delta \vec{r}_2^{\ L} \\ \dots \\ k_M \Delta \vec{r}_M^{\ L} \end{pmatrix} \text{sinw}_L t$$

où k_i est la constante de force.

La loi de Newton: $\vec{F}_i = m_i \ddot{\vec{r}}_i$ conduit au système à *N* équations suivant:

¹⁶³ H. Goldstein in "Mécanique Classique", **1964** presses universitaires de France et note de T.A. Wesolowski

Equation VII.A.4
$$-w_{L}^{2} \begin{pmatrix} \Delta \vec{r}_{1}^{L} m_{1} \\ \Delta \vec{r}_{2}^{L} m_{2} \\ \dots \\ \Delta \vec{r}_{M}^{L} m_{M} \end{pmatrix} \sin w_{L} t = - \begin{pmatrix} k_{1} \Delta \vec{r}_{1}^{L} \\ k_{2} \Delta \vec{r}_{2}^{L} \\ \dots \\ k_{M} \Delta \vec{r}_{M}^{L} \end{pmatrix} \sin w_{L} t$$

qui peut être écrit:

Equation VII.A.5
$$W_{L}^{2} \begin{pmatrix} \Delta \vec{r}_{1}^{L} m_{1} \\ \Delta \vec{r}_{2}^{L} m_{2} \\ \dots \\ \Delta \vec{r}_{M}^{L} m_{M} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{1} \Delta \vec{r}_{1}^{L} \\ k_{2} \Delta \vec{r}_{2}^{L} \\ \dots \\ k_{M} \Delta \vec{r}_{M}^{L} \end{pmatrix}$$

Equation VII.A.6
$$\begin{cases} w_{L}^{2}m_{1}\Delta\vec{r}_{1}^{L} = k_{1}\Delta\vec{r}_{1}^{L} \\ w_{L}^{2}m_{2}\Delta\vec{r}_{2}^{L} = k_{2}\Delta\vec{r}_{2}^{L} \\ \dots \\ w_{L}^{2}m_{M}\Delta\vec{r}_{M}^{L} = k_{M}\Delta\vec{r}_{M}^{L} \end{cases}$$

En multipliant de chaque côté par le déplacement associé $\Delta \vec{r}_i^L$, et en sommant sur *i*, on obtient:

Equation VII.A.7
$$W_{L}^{2}\left\{\sum_{i=1}^{M}m_{i}(\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}\right\} = \left\{\sum_{i=1}^{M}k_{i}(\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}\right\}$$

ce qui peut être divisé par un facteur de normalisation $\sum (\Delta \vec{r_i}^L)^2$, soit:

Equation VII.A.8
$$W_{L}^{2} \frac{\sum m_{i} (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}}{\sum (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}} = \frac{\sum k_{i} (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}}{\sum (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}}$$

Différentes notations peuvent être introduites:

$$m_{\rm eff} = \frac{\sum m_i (\Delta \vec{r}_i^{\ L})^2}{\sum (\Delta \vec{r}_i^{\ L})^2}$$

Equation VII.A.9

$$K_{L} = \frac{\sum k_{i} (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}}{\sum (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}}$$

Equation VII.A.10

L'équation se simplifie alors:

Equation VII.A.11 $W_{I}^{2}m_{eff} = K_{I}$

qui est une expression similaire à la loi de Hook pour une dimension:

Equation VII.A.12
$$W^2 = \frac{k}{m}$$

2. Implémentation pratique:

Les déplacements peuvent être donnés par une étude de fréquence préalable, obtenue avec un logiciel tel Gaussian^[153] ou ADF ^[69], ou être estimés d'après des règles de symétrie et de conservation du centre de masse.

Le facteur de normalisation $\sum (\Delta \vec{r}_i^L)^2$ de K_L peut se simplifier avec celui de m_{eff} et la fréquence être exprimée sous la forme:

Equation VII.A.13

$$n_{L} = \frac{W}{2p} = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{\sum k_{i} (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}}{\sum m_{i} (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}}} = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{k_{L}}{m_{L_{eff}}}}$$
Equation VII.A.14

$$\overline{n}_{L} = \frac{1}{2pc} \sqrt{\frac{k_{L}}{m_{L_{eff}}}}$$

Pour un k_L donné en [eV], et un m_L eff en [u.a.], l'équation peut s'écrire:

Equation VII.A.15
$$\overline{n}_{L} = \frac{1}{2pc} \sqrt{\frac{k_{L} * eV _Joule * (Angstr_M)^{-2}}{m_{L eff} * uma_Joule}}$$

où *c*=2.9979 10⁻¹⁰ cm s⁻¹, *eV_Joule*=1.6022 10⁻¹⁹ J eV⁻¹, *Angstr_M*=1.0 10⁻¹⁰ m Å⁻¹, *uma_Kg*=1.6605 10⁻²⁷ kg u.a.⁻¹.

Pour visualiser la fréquence *L* d'une molécule par rapport à son point d'équilibre \vec{r}_i , il suffit de représenter diverses positions $\vec{r}_t^{\ L}$ durant la vibration:

Equation VII.A.16
$$\vec{r}_{f}^{L} = n \Delta \vec{r}_{i}^{L} + \vec{r}_{i}$$

 \vec{r}_i : position initiale des atomes de la molécule

 \vec{r}_{t}^{L} : position après déplacement selon le mode L

n: facteur multiplicatif

Le terme $n\Delta \vec{r}_i^{\ L}$ est appelé coordonnée normale.

 $m_{L_{eff}}$ peut être calculé lorsque le mode normal *L* est connu:

Equation VII.A.17
$$m_{L eff} = \sum m_i (\Delta \vec{r}_i^L)^2$$

La constante de force k_L :

Equation VII.A.18
$$k_{L} = \sum k_{i} (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2}$$

peut être définie d'une autre manière. En effet dans les conditions d'un oscillateur harmonique, l'énergie potentielle s'écrit:

Equation VII.A.19
$$E(\Delta \vec{r}^{L,n}) = \frac{1}{2} K_L |\Delta \vec{r}^{L,n}|^2 = \frac{1}{2} K_L \sum (\Delta \vec{r}_i^{L,n})^2$$

Cette définition nous amène à ne considérer que de très faibles déplacements pour représenter une fréquence, car $E(\Delta \vec{r}^{L,n}) = E(n)$ doit rester une parabole lorsque *n* est varié, et ce afin de respecter la condition de l'oscillateur harmonique, qui est une approximation.

En prenant la dérivé seconde et en réarrangeant l'équation:

Equation VII.A.20
$$K_{L} = \frac{d^{2}E(\Delta \vec{r}^{L,n})}{d(\sum (\Delta \vec{r}_{i}^{L,n})^{2})^{2}} \frac{d^{2}E(\Delta \vec{r}^{L,n})}{d(n\sum (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2})^{2}} = \frac{d^{2}E(\Delta \vec{r}^{L,n})}{dn^{2}} \frac{1}{d(\sum (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2})^{2}}$$

Equation VII.A.21
$$k_{L} = K_{L} \sum (\Delta \vec{r}_{i}^{L})^{2} = \frac{d^{2} E(\Delta \vec{r}^{L,n})}{dn^{2}}$$

Ainsi k_L est donné par la courbure de la parabole $E(\Delta \vec{r}^{Ln})$. En fonction de divers déplacements $n \Delta \vec{r}^L$, un graphique d'énergie potentielle E(n) peut être tracé, pour un mode normal L. L'équation représentative est donnée par:

Equation VII.A.22
$$E(n)=a n^2 + b n + c$$

Equation VII.A.23 où
$$a=1/2 k_L$$
 et b et c sont quelconques.

VII.B. Fonction de base utilisée

Fonctions de base utilisée avec ADF^[69] pour les calculs de dureté (page 35):

1. Base IV

Hydrogène (IV)	Oxygène (IV, 1s gelée)
BASIS	BASIS
1S 0.69	1S 7.36
1S 0.92	
1S 1.58	2S 1.72
	2S 2.88
2P 1.25	2S 7.58
END	2P 1.12
	2P 2.08
CORE 0 0 0 0	2P 4.08
END	
	3D 2.00
DESCRIPTION	END
END	
EIT	15 9.00
FII 15 2.16	29 1 72
15 2.00	25 1.72
15 2.09	25 2.00
25 1.50	END
20 1.00 2P 4.00	LND
2P 2.65	
2P 175	3 1308036E-01 6 6776030E-01 1 3401080E-03 -2 5608775E-03 3 4858566E-02
3D 4.00	0.1000000E-01 0.0170000E-01 1.0+01000E-00 -2.0000770E-00 0.+000000E-02
3D 2.50	0/
4E 3.00	END
5G 4 00	
END	FIT
	1S 14.72
FITCOEFFICIENTS	2S 15.80
368013906140142455E-01 140243497535873007E+00	2S 10.35
.984140424218648002E-01	2S 6.78
-239399668606288044E-01 .0000000000000000000000E+00	3S 6.54
.00000000000000000E+00	3S 4.57
I	3S 3.20
END	3S 2.24
	2P 11.44
	2P 7.05
	3P 6.42
	3P 4.27
	3P 2.84
	3D 10.36
	3D 6.22
	3D 3.73
	3D 2.24
	4F 6.20
	4F 3.70
	5G 4.50
	END
	.155127289005895133E+02 .291085438487076935E+02
	2894215434866336683E+U2
	//bU9/3b4114348398E+U1 .59056/415385829477E+02
	.184740735015993813E+02
	.190877045002269941E+01 .580009016359735036E-01
	.0000000000000E+00 ,

2. Base IVnc

Hydrogène (IVnc) BASIS 1S .69	Oxygène (IVnc) BASIS 1S 9.80
1S .92 1S 1.58	1S 6.80 2S 1.72 2S 2.88
2P 1.25 END	2S 7.58 2P 1.12 2P 2.08
CORE 0 0 0 0 END	2P 4.08
DESCRIPTION	END
END	CORE 0000 END
1S 3.16 1S 2.09	DESCRIPTION
1S 1.38 2S 1.50	END
2P 4.00 2P 2.65	FII 1S 14.72
2P 1.75	2S 15.80
3D 4.00	2S 10.35
3D 2.50	2S 6.78
4F 3.00	3S 6.54
5G 4.00	3S 4.57
END	3S 3.20
	3S 2.24
FITCOEFFICIENTS	2P 11.44
0/	2P 7.05
END	3P 6.42
EOF	3P 2.84
	3D 10.36
	3D 6.22
	3D 3.73
	3D 2.24
	4F 6.20
	4F 3.70
	5G 4.50
	END
	FITCOEFFICIENTS 0/
	END
	EOF

3. Base V

Hydrogène (V) BASIS 1S 0.69	Oxygène (V, 1s gelée) BASIS 1S 7.36
1S 0.92	
1S 1.58	2S 1.72
	2S 2.88
2P 1.25	2S 7.58
3D 2.50	2P 1.12
END	2P 2.08
	2P 4.08
END	3D 2.00
DESCRIPTION	4F 3.0
DESCRIPTION	END
END	CORE 1.0.0.0
	15 980
FIT	15 6.80
15 3 16	28 1 72
15 2.00	25 1.72
15 2.09	25 2.50
25 1.50	23 7.30 END
25 1.50	END
2P 4.00	DESCRIPTION
2P 2.00	
2P 1./5	3.1308930E-01 6.6776930E-01 1.3491080E-03 -2.5608775E-03 3.4858566E-02
3D 4.00	0/
3D 2.50	
4F 3.00	END
5G 4.00	
END	FIL
	1S 14.72
FITCOEFFICIENTS	2S 15.80
.368013906177286840E-01 .140243497540533030E+00	2S 10.35
.984140424181929735E-01	2S 6.78
239399668593311341E-01 .0000000000000000E+00	3S 6.54
.000000000000000E+00	3S 4.57
1	3S 3.20
END	3S 2.24
	2P 11.44
	2P 7.05
	3P 6.42
	3P 4.27
	3P 2.84
	3D 10.36
	3D 6.22
	3D 3.73
	3D 2.24
	4F 6.20
	4F 3.70
	5G 4.50
	END
	.100127289005932649E+02 .291085438488593731E+02
	289421543485/11510E+02
	//009/304125195543E+01 .5905b/4153884/0849E+02
	.184/40/30015/362//E+02
	.1908//0450020/44/5E+01 .580009016363558991E-01
	.0000000000000E+00
	Ι

END

4. Base Vnc

Hydrogène (Vnc) BASIS 1S .69 1S .92 1S 1.58	Oxygène (Vnc) BASIS 1S 9.80 1S 6.80 2S 1.72
2P 1.25 3D 2.5 END	2S 2.88 2S 7.58 2P 1.12 2P 2.08 2P 4.08
CORE 0 0 0 0 END	3D 2.00 4F 3.00
DESCRIPTION	END
END	CORE 0000 END
FIT	
1S 3.16 1S 2.09	DESCRIPTION
1S 1.38 2S 1.50	END
2P 4.00	FIT
2P 2.65	1S 14.72
2P 1.75	2S 15.80
3D 4.00	2S 10.35
3D 2.50 4E 2.00	25 0.78
5G 4 00	35 4 57
END	35 3 20
	35 2.24
FITCOEFFICIENTS	2P 11.44
0/	2P 7.05
END	3P 6.42
EOF	3P 4.27
	3P 2.84
	3D 10.36
	3D 6.22
	3D 3.73
	3D 2.24
	4F 6.20
	4F 3.70
	5G 4.50
	END
	FITCOEFFICIENTS
	0/
	END
	EOF

VII.C.Orientation quelconque de la molécule de CO sur la surface MgO(100)



1. Quelques exemples d'orientation de la molécule de CO sur le cluster MgO(100)(4x4x2)



vues suivant le plan de coupe ---:



vues suivant le plan de coupe ---:



vues suivant le plan de coupe ---:





2. Algorithme "Free Cube Spline Interpolation"

L'algorithme de "Free Cube Spline Interpolation" ^[164] construit une courbe régulière passant par un ensemble de points. La courbe est un "cubic spline" interpolant avec les propriétés suivantes: elle passe par tous les points donnés, est continue tout comme sa dérivée première et seconde. Cette dernière est supposée être zéro aux extrémités (ainsi le "spline cubic" est "libre") de l'intervalle déterminé par les données.

Les courbes cubiques qui joignent les points adjacents ont la forme suivante:

$$S[i](x) = Coef0[i] + Coef[i](x-x[i]) + Coef2[i](x-x[i])^{2} + Coef3[i](x-x[i])^{3}$$

¹⁶⁴ R.L. Burden, J.D. Faires, *Numerical Analysis*, **1985**, 3rd ed. Boston: Prindle, Weber and Schmidt, p.52

VIII. Références

- 1. M. Goupil, "Du flou au clair? Histoire de l'affinité chimique" 1991, Editions du CTHS, Paris
- 2. P. Arnaud, "*Cours de chimie physique*" **1988**, Dunod Bordas, Paris
- 3. F. Jansen, "Introduction to Computational Chemistry", 1999, John Wiley and sons, Inc., New York
- 4. P.W. Atkins, R.S. Friedman, "*Molecular Quantum Mechanics*", **1997**, third edition, Oxford University Press, p. 301
- 5. J. Andzelm, E. Wimmer, J. Chem. Phys., 1992, <u>96</u>, 1280
- 6. A.M. Ferrari, P. Uglienco, E. Garrone, J. Chem. Phys., **1996**, <u>105</u>(10), 4129
- 7. G. Scuseria, J. Phys. Chem. A, 1999, 103, 4782
- 8. W. Yang, Phys. Rev. Lett., 1991, <u>66</u>, 1438
- 9. R.V. Stanton, D.S. Hartsough, K.M. Merz Jr., J. Comp. Chem., 1995, <u>16</u>, 113
- 10. T.A. Wesolowski, H. Chermette, J. Weber, J. Chem. Phys., 1996, 105(20), 9182
- 11. T.A. Wesolowski, J. Chem. Phys., 1997, 106, 8516
- 12. T.A. Wesolowski, Y. Ellinger, J. Weber, J. Chem. Phys., 1998, 108, 6078
- 13. T.A. Wesolowski, Chem. Phys. Lett., 1999, 311, 87
- 14. U. Heiz et F. Vanolli communication privée
- 15. P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford university press, 1990, 4ème édition
- 16. P. Botschwina, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", **1996**, John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis
- 17. R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, J. Chem. Phys., 1978, 68, 381
- 18. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1964**, <u>B 136</u>, 864
- 19. R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, **1989**, Oxford university press New-York
- 20. T. Ziegler, Chem. Rev., 1991, 91, 651
- 21. A.D. Becke, J. Chem. Phys., 1988, 88, 1053
- 22. L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., 1927, 23, 542
- 23. E. Fermi, Rend. Accad. Lincei, 1927, 6, 602
- 24. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., 1965, 140, A1133
- 25. P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 1930, 26, 376
- 26. J.C. Slater, Phys. Rev., 1951, 385
- 27. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys, 1980, 58, 1200
- 28. H. Stoll, E.G. Golta, H. Preuss, Theor. Chim. Acta., 1978, 49, 143
- 29. A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, <u>A 38</u>, 3098
- 30. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, <u>B 33(12)</u>, 8822
- 31. J.P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Structure of Solids '91*, ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academie Verlag, Berlin, **1991**, p.11
- 32. A.D. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98, 5648
- 33. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, B 37, 785
- 34. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett., 1989, 157, 200
- 35. C. Adamo, V. Barone, J. Comput. Chem., 1998, 19, 419
- 36. P.M.W. Gill, Mol. Phys., 1996, 89, 433
- 37. E.H. Lieb, Int. J. Quantum Chem., 1983, 24, 243
- 38. H. Englisch, R. Englisch, Phys. Stat. Sol., 1984, 124, 373
- 39. J. Coleman, "*Density Matrix and Density Functionals*", **1987**, Reidel, Dordrecht, R. Erdahl et V.H. Smith, Jr p.5
- 40. M. Grigorov, J. Weber, H. Chermette, J.M.J. Tronchet, Int. J. Quant. Chem., 1997, 61, 683
- 41. R.F. Nalewajski, J. Mrozek, Int. J. Quant. Chem., 1992, 43, 353
- 42. W. Yang, R.G. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1985, 82, 6723

- 43. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, J. Mol. Stuct. (Theochem), 1988, 163, 305
- 44. R.G. Pearson, *Science*, **1966**, <u>151</u>, 172
- 45. R.G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, ed. **1973**, Stroudsburg: Dowden, Hutchinson, and Ross
- 46. G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 223
- 47. R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3533
- 48. T. Koopmans, *Physica*, **1934**, <u>1</u>, 104
- 49. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 1934, 2, 782
- 50. R.G. Pearson, Chemtracts-Inorganic Chemistry, 1991, 3, 317
- 51. R.G. Pearson, Science, 1966, 151, 172
- 52. R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 7512
- 53. R.G. Parr, W. Yang, Annu. Rev. Phys. Chem., 1995, 46, 701
- 54. R.G. Pearson, J. Chem. Educ. Soc., 1986, 108, 6109
- 55. K. Fukui, Science, **1982**, <u>217</u>, 747
- 56. R.G. Parr, W. Yang, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 4049
- 57. W. Yang, R.G. Parr, R. Pucci, J. Chem. Phys., 1984, 81, 2862
- 58. J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, J. Phys. Rev. Lett., 1982, 49, 1691
- 59. W. Yang, W.J. Mortier, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 5708
- 60. R.F. Nalewajski, Acta Phys. Polon., 1990, A 77, 817
- 61. R.F. Nalewaski, J. Korchowiec, J. Mol. Catal., 1990, 54, 324
- 62. J.F. Janak, *Phys. Rev. B*, **1978**, <u>B 18</u>, 7165
- 63. M. Teter, Phys. Rev. B, 1993, <u>B 48</u>, 5031
- 64. K. Morokuma, J. Chem. Phys., 1971, 55(3), 1236
- 65. W. Kohn, Phys. Rev. Lett., 1996, 76, 3168
- 66. R.G. Gordon, Y.S. Kim, J. Chem. Phys., 1972, 56, 3122
- 67. T.A. Wesolowski, A. Warshel, *J. Phys. Chem.*, **1993**, <u>97</u>, 8050
- 68. C.F. von Weizsacker, Z. Physik, 1935, 96, 431
- 69. D.A. Kirzhnits, Sov. Phys. JETP, 1957, 5, 64, C.H. Hodges, Can. J. Phys., 1973, 51, 1428
- Amsterdam Density Functional (ADF), Version 2.0.1 et 2.3 pour Silicon Graphics Platforms, 1995 et 1997 Scientific Computing and Modelling
- LAPACK Users' Guide, Third Edition., E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen, Society for Industrial and Applied Mathematics, **1999**, Philadelphia, PA
- 72. Handbook of Chemistry, 1995, 75th edition
- 73. R.G. Pearson, J. Chem. Educ. Soc., 1987, <u>64</u>, 561
- 74. note de Christian Donzel
- 75. M.G. Grigorov, J. Weber, N. Vulliermet, H. Chermette, J.M.J. Tronchet, *J. Chem. Phys.*, **1998**, <u>108</u>(21), 8790
- 76. M.G. Grigorov, thèse de doctorat, 1999, Genève Sc. 3085
- Comprehensive Organometallic Chemistry, Volume <u>3</u>, Editors E. W. Abel, G. A. Stone and G. Wilkinson (Pergamon, **1982**) chapitre 26.1 ("Chromium Compounds with h1 Carbon ligands" S.W. Kirtley, page 783)
- 78. E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, Chem. Phys., 1973, 2, 41
- 79. G. te Velde, E.J. Baerends, Comput. Phys., 1992, 99, 84
- 80. J.G. Snijders, E.J. Baerends, P. Ros, Mol. Phys., 1979, 36, 1969
- 81. A. Bérces, J. Phys. Chem., 1996, 100, 16538
- 82. J. Li, G. Schreckenbach, T. Zielgler, J. Am. Chem. Soc., 1995, <u>117</u>, 486
- 83. Amsterdam Density Functional (ADF) *User's guide; release 2.0.1*, **1995**, Scientific Computing and Modelling p 15 + 54 + 63

- 84. J. Krijn, E.J. Baerends, *Fit functions in the HFS method.* Internal Report (in Dutch); Free University of Amserdam The Netherlands **1984**
- 85. G. Pacchioni, G. Cogliandro, P.S. Bagus, Int. J. Quant. Chem., 1992, 42, 1115
- 86. P.P. Ewald, Ann. Phys. (Leipzig), 1921, 64, 253
- 87. D.E. Perry, Surf. Sci., 1975, 49, 433
- 88. D.E. Perry, Surf. Sci., 1976, 54, 195
- 89. J.D. Levine, P. Mark, Phys. Rev., 1966, 144, 751
- 90. A. Jost, B. Rees, W.B. Yelon, Acta Cryst., 1975, B31, 2649
- 91. E. Furet, J. Weber, Theor. Chim. Acta, 1995, 91, 157
- 92. A. Bérces, T. Ziegler, J. Phys. Chem., 1995, 99, 11417
- 93. B. Delley, M. Wrinn, H.P. Lüthi, J. Chem. Phys., 1994, 100 (8), 5785
- 94. L.H. Jones, R.S. McDowell, M. Goldblatt, Inorg. Chem., 1969, 8(11), 2349
- 95. A.W. Ehlers, G. Frenking, J. Am. Chem. Soc., 1994, <u>116</u>, 1514
- 96. P.W. Tasker, *Phys. C. Solid State Phys*, **1979**, <u>12</u>, 4977
- 97. F. Vanolli, thèse de doctorat, **1997**, Lausanne
- 98. E. Riaño, J. L. Amoròs, *Real Soc. Espan. hist. Nat. Secc. Geol.*, **1958**, <u>56</u>, 391, Dilatación térmica en compuestos tipo CINa. Dilatación térmica del óxido de magnesio entre -150°C y 200°C"
- 99. C. Palache, H. Bergmann, C. Frondel, Dana's system of mineralogy, 1944, Wiley New York
- 100. E.V. Stefanovich, T.N. Truong, J. Chem. Phys., 1995, <u>102(12)</u>, 5071
- 101. J.-L. Rivail, "*Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes*", 2nd edition, **1994**, InterEditions/CNRS Editions
- 102. V.E. Henrich, P.A. Cox, The Surface Science of Metal Oxides, 1994, Cambridge University Press
- 103. J.-W. He, C.A. Estrada, J.S. Corneille, M.C. Wu, D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, **1992**, <u>261</u>, 164, La valeur de $\Delta \omega_{CO}$ = 35 cm⁻¹ a été confirmée lors d'une récente expérience FTIR par F. Vanolli, *Ph.D. Thesis*, **1997**, Université de Lausanne
- 104. C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, J. Chem. Phys., 1991, <u>95</u>, 700
- 105. D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, S. Coluccia, A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, <u>88(</u>3), 292
- 106. L. Marchese, S. Coluccia, G. Martra, A. Zecchina, Surf. Sci., 1992, 269-70, 135
- 107. G. Pacchioni, P.S. Bagus, NATO ASI Series, series B: Physics, 1992, vol. 283, p. 305
- 108. G. Pacchioni, T. Minerva, *Surf. Sci.*, **1992**, <u>3</u>, 450
- 109. K. Jug, G. Geudtner, J. Chem. Phys., 1996, 105, 5285
- 110. J.A. Mejias, A.M. Marquez, J. Fernandez-Sanz, M. Fernandez-Garcia, J.M. Ricart, C. Sausa, F. Illias, *Surf. Sci.*, **1995**, <u>327</u>, 59
- 111. M. Nygren, L.G.M. Petterson, J. Chem. Phys., 1996, 105, 9339
- 112. G. Pacchioni, A.M. Ferrari, A.M. Marquez, F. Illias, J. Comp. Chem., 1997, 18, 617
- 113. A.G. Pelmenschikov, G. Morosi, A. Gamba, J. Phys. Chem., 1995, <u>99</u>, 15018
- 114. K.M. Neyman, N. Rosch, Berl. Bunsengess., Phys. Chem., 1992, 96, 1711
- 115. K.M. Neyman, N. Rosch, Chem. Phys., 1992, 168, 267
- 116. K.M. Neyman, N. Rosch, Chem. Phys., 1993, 177, 561
- 117. K.M. Neyman, S.P. Ruzankin, N. Rosch, Chem. Phys. Lett., 1995, 246, 546
- 118. H. Kobayashi, D.R. Salahub, T. Ito, Catalysis Today, 1995, 23, 357
- 119. G. Pacchioni, P.S. Bagus, Springer Ser. Surf. Sci, 1993, 33, 180
- 120. Cerius2, Software Environment for Chemical Computing, Molecular Simulations Inc.
- 121. C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, J. Chem. Phys., 1995, 95, 700
- 122. A. St-Amand, Ph.D. Thesis, Université de Montréal, 1992
- 123. Programme deMon, St-Amant, *Ph.D. Thesis*, Université de Montréal, **1992**, modifié par T.A. Wesolowski pour correspondre au formalisme de KSCED (Kohn-Sham constrained electron density)
- 124. T.A. Wesolowski, N. Vulliermet, J. Weber, J. Mol. Struct., THEOCHEM, 1999, 458, 151
- 125. Note de T.A. Wesolowski

- 126. S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **1970**, <u>19</u>, 553, K.M. Neyman, N. Rosch, *Chem. Phys.*, **1993**, <u>177</u>, 561
- La fonctionnel PW91K est obtenue de la fonctionnelle d'échange PW91(J.P. Perdew, Y. Wang, in: *Electronic Structure of Solids'91*(P.Ziesche and H. Eschrig, Eds), p. 11. Academie Verlag, Berlin 1991) en utilisant le chemin proposé par H. Lee, C. Lee, R.G. Parr, *Phys. Rev. A*, **1991**, <u>44</u>, 768
- 128. K.L. D'Amico, F.R. McFeely, E.I. Solomon, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 6380
- 129. D. Scarano, G. Spoto, A. Zecchina, *Surf. Sci.*, **1989**, <u>211-212</u>, 1012
- 130. R.R. Gay, M.H. Nodine, V.E. Henrich, H.J. Ziegler, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, <u>102</u>, 6752
- 131. V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, A. Reller, J. Chem. Soc. Faraday trans. 1, 1989, 85, 855
- 132. J.E. Jaffe, N.M. Harrison, A.C. Hess, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1994**, <u>49</u>, 11153
- 133. J.E. Jaffe, A.C. Hess, J. Chem. Phys., 1996, 104, 3348
- 134. J.B.L. Martins, E. Longo, J. Andres, C.A. Taft, J.Mol.Struct., THEOCHEM, 1996, 363, 249
- 135. J.B.L. Martins, E. Longo, C.A. Taft, J. Andres, J.Mol. Struct., THEOCHEM, 1997, 397, 147
- P. Villars, L.D. Calvert *Pearson's Handbook of Cristallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 4, p. 4794, ASM International, Materials Park, OH **1991**
- 137. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 1986, B 33, 8800
- La fonctionnel P86K est obtenue de la fonctionnelle d'échange P86(J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, <u>B 33</u>, 8822) en utilisant le chemin proposé par H. Lee, C. Lee, R.G. Parr, *Phys. Rev. A*, 1991, <u>A 44</u>, 768
- 139. K. Kirby-Docken, B. Liu, J. Chem. Phys., 1977, 66(10), 4309
- 140. J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Suhren, H. Heiss, Surf. Sci., 1992, 269-270, 128
- 141. R. Disselkamp, H.-C. Chang, G. E. Ewing, Surf. Sci., 1990, 240, 193
- 142. H.H. Richardson, G.E. Ewing, *Journal of Electron Scpectroscopy and Related Phenomena*, **1987**, <u>45</u>, 99
- 143. M.-N. Carré, D. Lemoine, S. Picaud, C. Girardet, Surf. Sci., 1996, 347, 128
- 144. A. W. Meredith, A. J. Stone, J. Chem. Phys., 1996, <u>104(8)</u>, 3058
- 145. S. Mahmud, E.R. Davidson, Surf. Sci., 1995, 322, 342
- 146. S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, Surf. Sci., 1993, 294, 149
- 147. D. Ferry, S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, L. Giordano, B. Demirdjian, J. Suzanne, *Surf. Sci.*, **1998**, <u>409</u>, 101
- D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies, H. Weiss, J. Chem. Phys., 1996, <u>105</u>(4), 1697
- 149. J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1995, <u>99</u>, 1333
- 150. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, thenth printing **1945**, D. Van Nostrand Company Inc. NewYork, p. 281
- 151. J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1995, 99, 1333
- 152. W. Langel, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 1994, 73(3), 504
- 153. C.A. Scamehorn, A.C. Hess, M.I. McCarthy, J. Chem. Phys., 1993, <u>99(4)</u>, 2786
- Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**
- 155. S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **1970**, <u>19</u>, 553
- 156. C. Xu, D. Goodman, Chem. Phys. Lett., 1997, 265, 341

- 157. N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, **1992**, <u>70</u>, 560
- Les coefficients contractés distribués avec le programme deMon (D.r. Salahub, Montreal) construits comme proposé par N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, **1992**, <u>70</u>, 560
- 159. T.A. Wesolowski, résultats non publiés
- 160. N. Echoufi, P. Gelin, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88(7), 1067
- 161. H. Knözinger, S. Huber, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1998, 94(15), 2047
- 162. A.M. Ferrari, K.M. Neyman, N. Rösch, J. Phys. Chem. B, 1997, <u>101</u>, 9292
- 163. B.H. Besler, K.M. Merz Jr, P.A. Kollman, J. Comp. Chem., 1990, 11, 431
- 164. H. Goldstein in "Mécanique Classique", **1964** presses universitaires de France et note de T.A. Wesolowski
- 165. R.L. Burden, J.D. Faires, *Numerical Analysis*, **1985**, 3rd ed. Boston: Prindle, Weber and Schmidt, p.52